目　　录

主要符号

第一章　电极过程导论及综述 ………… 1

1.1 导论 ………… 1

1.2 非法拉第过程及电极-溶液界面的特性 ………… 6

1.3 法拉第过程和影响电极反应速度的因素 ………… 16

1.4 物质传递控制反应绪论 ………… 29

1.5 能斯特反应耦联有化学反应时的半经验处理 ………… 37

1.6 电化学的文献 ………… 42

1.7 参考文献 ………… 47

1.8 习题 ………… 47

第二章　电势和电池热力学 ………… 50

2.1 电化学热力学基础 ………… 50

2.2 界面电势差详述 ………… 61

2.3 液体接界电势 ………… 71

2.4 选择电极 ………… 84

2.5 参考文献 ………… 93

2.6 习题 ………… 95

第三章　电极反应动力学 ………… 99

3.1 均相动力学回顾 ………… 99

3.2 电极反应的实质 ………… 104

3.3 根据自由能曲线建立的模型 ………… 106

3.4 根据电化学势建立的动力学模型 ………… 112

3.5 电流-电势特性的深刻含义 ………… 116

3.6 多步骤机理 ………… 128

3.7 电荷传递动力学的微观理论 ………… 130

3.8 参考文献 ………… 132

3.9 习题 ………… 134

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

第四章　迁移和扩散造成的物质传递 …… 138
4.1 物质传递普遍方程式的推导 …… 138
4.2 迁移 …… 141
4.3 扩散 …… 148
4.4 参考文献 …… 156
4.5 习题 …… 156
第五章　控制电势微电极技术——电势阶跃法 …… 158
5.1 阶跃实验概述 …… 158
5.2 扩散控制下的电势阶跃 …… 165
5.3 滴汞电极上的极限电流 …… 170
5.4 可逆电极反应的采样电流伏安法。波的形状 …… 183
5.5 不可逆电极反应的采样电流伏安法波的形状 …… 191
5.6 多元体系和多步骤电荷传递 …… 201
5.7 计时电流反向技术 …… 204
5.8 脉冲极谱方法 …… 213
5.9 计时电量法 …… 232
5.10 参考文献 …… 239
5.11 习题 …… 241
第六章　控制电势微电极技术——电势扫描法 …… 246
6.1 引言 …… 246
6.2 能斯特(可逆)体系 …… 248
6.3 完全不可逆体系 …… 256
6.4 准可逆体系 …… 259
6.5 反向技术 …… 262
6.6 多组元体系和多步骤电荷传递 …… 267
6.7 卷积或半积分技术 …… 272
6.8 参考文献 …… 280
6.9 习题 …… 281
第七章　控制电流的微电极技术 …… 287
7.1 引言 …… 287
7.2 控制电流法的一般原理 …… 290
7.3 恒电流电解时的电势-时间曲线 …… 296
7.4 反向技术 …… 306

7.5 多组元体系和多步骤反应 …… 308
7.6 导数法 …… 311
7.7 电量阶跃(恒电量)法 …… 313
7.8 参考文献 …… 319
7.9 习题 …… 320
第八章 涉及强制对流的方法——流体动力学方法 …… 323
8.1 引言 …… 323
8.2 对流体系的理论处理 …… 324
8.3 旋转圆盘电极 …… 327
8.4 旋转圆环与环-盘电极 …… 343
8.5 RDE和RRDE的暂态过程 …… 350
8.6 流体动力学调制的RDE …… 356
8.7 参考文献 …… 358
8.8 习题 …… 359
第九章 建立在阻抗概念上的技术 …… 363
9.1 引言 …… 363
9.2 法拉第阻抗的解释 …… 372
9.3 由阻抗测量得到动力学参数 …… 376
9.4 交流伏安法 …… 380
9.5 溶液电阻和双层电容的影响 …… 397
9.6 高次谐波 …… 407
9.7 用交流伏安法进行化学分析 …… 410
9.8 富里叶变换在数据分析中的应用 …… 412
9.9 拉普拉斯平面的数据分析 …… 416
9.10 参考文献 …… 421
9.11 习题 …… 422
第十章 整体电解方法 …… 424
10.1 技术的分类 …… 424
10.2 整体电解中的普遍原则 …… 426
10.3 控制电势的方法 …… 432
10.4 控制电流的方法 …… 440
10.5 电终点测定 …… 447
10.6 流动电解 …… 456

10.7 薄层电化学 …… 464
10.8 溶出分析 …… 472
10.9 参考文献 …… 481
10.10 习题 …… 483
第十一章 耦联均相化学反应的电极反应 …… 489
11.1 引言 …… 489
11.2 伏安法的理论处理 …… 496
11.3 暂态伏安法和计时电势法的结果 …… 505
11.4 旋转圆盘及环-盘方法 …… 531
11.5 正弦波方法 …… 538
11.6 控制电势电量法 …… 543
11.7 参考文献 …… 551
11.8 习题 …… 554
第十二章 双层结构和电极过程的吸附中间体 …… 557
12.1 双层的热力学 …… 557
12.2 表面过剩及电参数的实验测定 …… 563
12.3 双层结构的模型 …… 570
12.4 特性吸附的程度和速率 …… 587
12.5 电活性物质的吸附对电化学响应的影响 …… 593
12.6 电惰性物质吸附的影响 …… 614
12.7 双层对电极反应速度的影响 …… 616
12.8 参考文献 …… 622
12.9 习题 …… 625
第十三章 电化学仪器 …… 630
13.1 运算放大器 …… 630
13.2 电流反馈 …… 633
13.3 电压反馈 …… 639
13.4 恒电势仪 …… 641
13.5 恒电流仪 …… 646
13.6 电势控制的难点 …… 648
13.7 数字式仪器 …… 653
13.8 参考文献 …… 654
13.9 习题 …… 655

第十四章　光谱和光化学实验 …… 657
14.1 光学光谱电化学 …… 657
14.2 电子和离子能谱 …… 687
14.3 电子自旋共振 …… 698
14.4 电致化学发光 …… 705
14.5 半导体上的光电化学 …… 715
14.6 光解产物和辐射解产物的电化学检测 …… 729
14.7 参考文献 …… 733
14.8 习题 …… 739
附录 A　数学方法 …… 744
A.1 用拉普拉斯变换技术解微分方程 …… 744
A.2 台劳(Taylor)展开式 …… 754
A.3 误差函数 …… 756
A.4 莱布尼兹规则 …… 757
A.5 复数表示法 …… 757
A.6 富里叶级数与富里叶变换 …… 759
A.7 参考文献 …… 761
A.8 习题 …… 762
附录 B　电化学问题的数字模拟 …… 764
B.1 建立模型 …… 764
B.2 范例 …… 774
B.3 加入均相动力学 …… 777
B.4 各种技术的边界条件 …… 781
B.5 对流体系的模拟 …… 785
B.6 其它的数字模拟 …… 787
B.7 参考文献 …… 789
B.8 习题 …… 790
附录C　参考表 …… 792

第一章　电极过程导论及综述

1.1　导　论

由于种种原因科学家们要对一些化学体系进行电化学测量。他们的兴趣可能是想得到反应的热力学数据，也可能是想要产生出一种不稳定的中间体，诸如自由基离子等，并研究它的衰减速度或光谱特性。其目的可能是要分析溶液中微量金属离子或有机物。在这些例子中，常用到光谱法，但电化学方法也被作为研究化学体系的一种工具。另外一些研究则着重于体系自身的电化学特性，例如，设计一种新的能源或电合成某些产品。现在已经设计出许多电化学方法来进行这些研究。要想应用这些方法，就需要了解电极反应的基本原理和电极-溶液界面的电特性。

本章将介绍在描述电极反应时使用的一些术语和概念。另外，在着手对研究电极过程的一些方法和对表达它们的数学方程式的严格的解法进行详细探讨之前，我们先讨论几种不同类型的电极反应的近似处理方法，以阐明它们的主要特征。这里所叙述的一些概念和处理方法，将在以后几章中以更完善和更严格的方式加以讨论。

1.1.1　电化学电池及电化学反应

经常和我们发生关系的是穿过化学相之间的界面的电荷传递过程及其影响因素。通常我们感兴趣的是界面的两相之一即电解质。电解质只是一个相，电荷通过它是靠离子的运动而实现的，电解质可以是液体溶液也可以是熔融盐，或离子导电的固体，如β-氧化铝，它有可运动的钠离子。界面上的第二个相可以是另一种电解质，也可以是一个电极，它也是一个相，电荷通过它是靠电子运动而实现的。电极可以是金属或半导体，也可以是固体或液体。

考虑单个界面上的情况是很自然的事，但是，我们将会发现不能用实验方法来处理这样的孤立的边界。为此，必须研究称之为电化学电池的界面集合体的性质。这些体系一般定义为两个电极被一个以上的电解质相所分隔。

通常，无论电池有无电流流过，两电极之间均具有可测量的电势差。该电势差实际上是表示电流通路上所有各项之间电势的集合差值。在第二章里我们将会得知，电势从一个导电相到另一个导电相的跃变，通常几乎全都是发生在相界面自身上。跃变之急剧性，意味着在界面上存在着一个很强的电场，可以料到它对于界面区域内电荷载体（电子或离子）的动力学行为有极大的影响。此外，界面上电势差的大小，影响着两相中载体的相对的能量；因此，它也就控制着电荷传递的方向。所以，电池电势（电池中通过所有电极的电势差）的测量和控制是实验电化学的重要概念之一。

在我们讨论这些操作步骤怎样完成之前，确定一个用以表示电池结构的简明符号是很有用的。例如，画在图 1.1.1 *a* 中的电池，可简单地写成

$$Zn/Zn^{+2},\ Cl^-/AgCl/Ag \qquad (1.1.1)$$

该符号中，斜线表示相界，同一相的两个组分用逗点分开。这里尚没有使用到双短线，它表示这样的相界，其电势在电池总的电势中认为是可忽略的。当有气相时，应写出与其邻近的相应的导电部分。例如，图1.1.1 *b* 中的电池，可示意地写为

$$Pt/H_2/H^+,\ Cl^-/AgCl/Ag \qquad (1.1.2)$$

电池中发生的总的化学反应，由两个独立的半反应构成，它们描述两个电极上真实的化学变化。每个半反应都与相应电极上的界面电势差相呼应。大多数情况下我们所感兴趣的仅仅是这些反应的一个，在其上进行这个反应的电极被称为工作（或指示）电极。为了集中研究工作电极，就要做到电池的另外一半标准化，办法是使用一个具有不变组分相的电极。

国际承认的第一位的参比电极是标准氢电极（SHE），或常规氢电极（NHE），其所有组分的活度均为 1：

$$Pt/H_2(a=1)/H^+(a=1,\ 水溶液) \qquad (1.1.3)$$

电势常常用NHE以外的参比电极来测量和标出，NHE从实验的观点来看并不是很方便。更通用的参比电极是饱和甘汞电极(SCE)，它是

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl(饱和水溶液) \qquad (1.1.4)$$

它的电势相对于NHE是0.242 V。

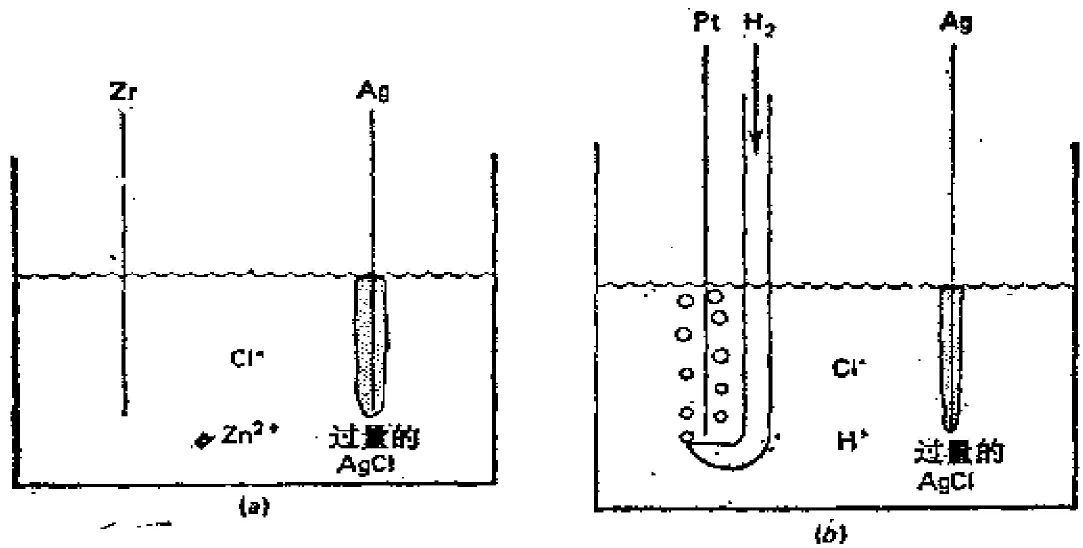


图 1.1.1 典型的电化学电池。(*a*) 金属Zn和被AgCl覆盖的Ag丝浸入$ZnCl_2$溶液中。(*b*) H_2气流中的Pt丝和被AgCl覆盖的Ag丝浸在HCl溶液中

因为参比电极有固定不变的组成，所以它的电势是固定的。因此，电池中的任何变化，都归因于工作电极。我们说观测或控制工作电极相对于参比电极的电势，也就等于说观测或控制工作电极内电子的能量。使电极达到更负的电势，电子的能量就得以提高。电子最终可达到足以占有电解质中物质上空位的高的能级。这样，就发生从电极到溶液的电子的流动(还原电流)(图1.1.2 *a*)。同样，通过施加给电极更正的电势，可以使电子的能量降低，到达某一点时，电解液中溶质的电子将处于比电极上更高的能级，于是溶质的电子就传递到电极上。电子从溶液到电极的流动为氧化电流(图1.1.2 *b*)。发生这些过程时的临界电势与体系中特定的化学物质的标准电势E^0有关。

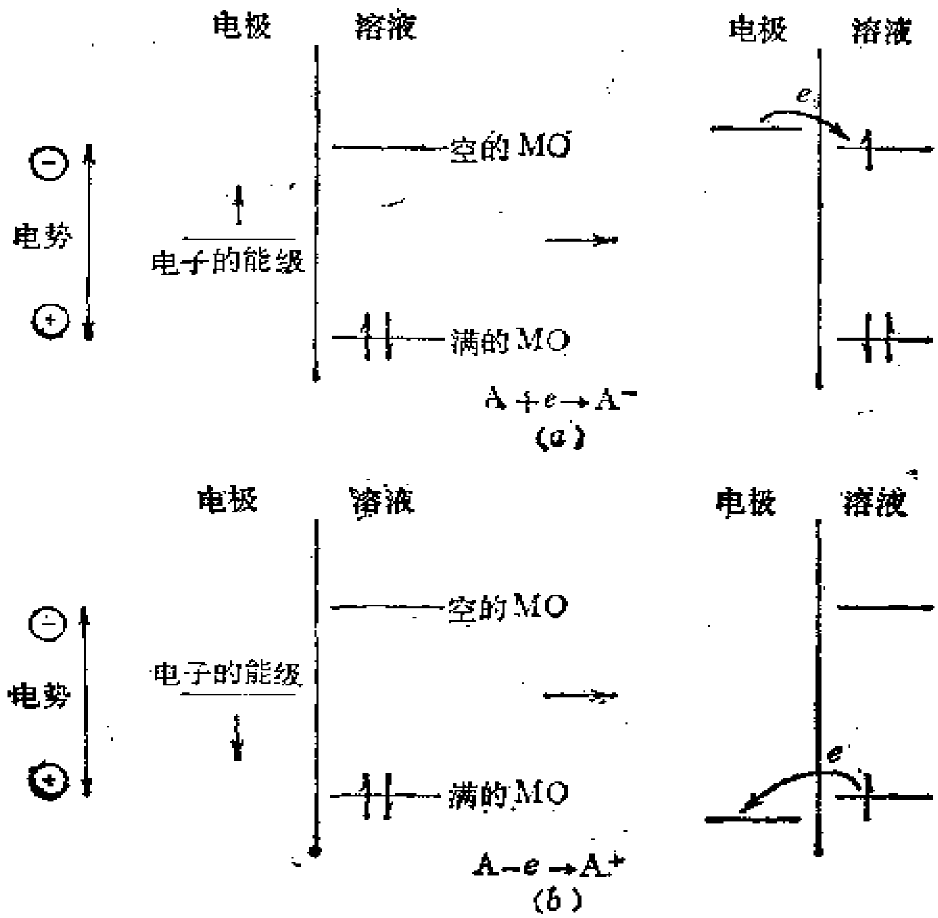


图 1.1.2 溶液中物质A的还原过程（a）和氧化过程（b）的表示法。表示物质A的分子轨道(M.O)是最高的满的M.O和最低的空的M.O。如图所示，分别近似地对应于A/A^-和A^+/A偶的E^0。图例体系表示在质子惰性溶剂中（例如乙腈）在铂电极上的芳香族烃(例如9,10-二苯基蒽)

通常，当电极电势从它的平衡(即它的零电流)值向较负方向移动时，首先被还原的物质（假设所有可能的电极反应均是快速的）是E^0具有最小负值（或最正)的偶中的氧化态。例如，浸在含各为$0.01M\ Fe^{3+}$，Sn^{4+}和Ni^{2+}的$1M\ HCl$溶液中的Pt电极，Fe^{3+}将是首先被还原的物质，因为这种偶的E^0最正（即Fe^{3+}是最容易还原的）（图1.1.3a）。当电极电势从它的零电流值向更正的方向移动时，首先被氧化的物质是具有最小正值（或最负）的E^0的偶的还原态。因此，对于金电极，在含有各为$0.01M\ Sn^{2+}$和Fe^{2+}的$1M\ HI$溶液

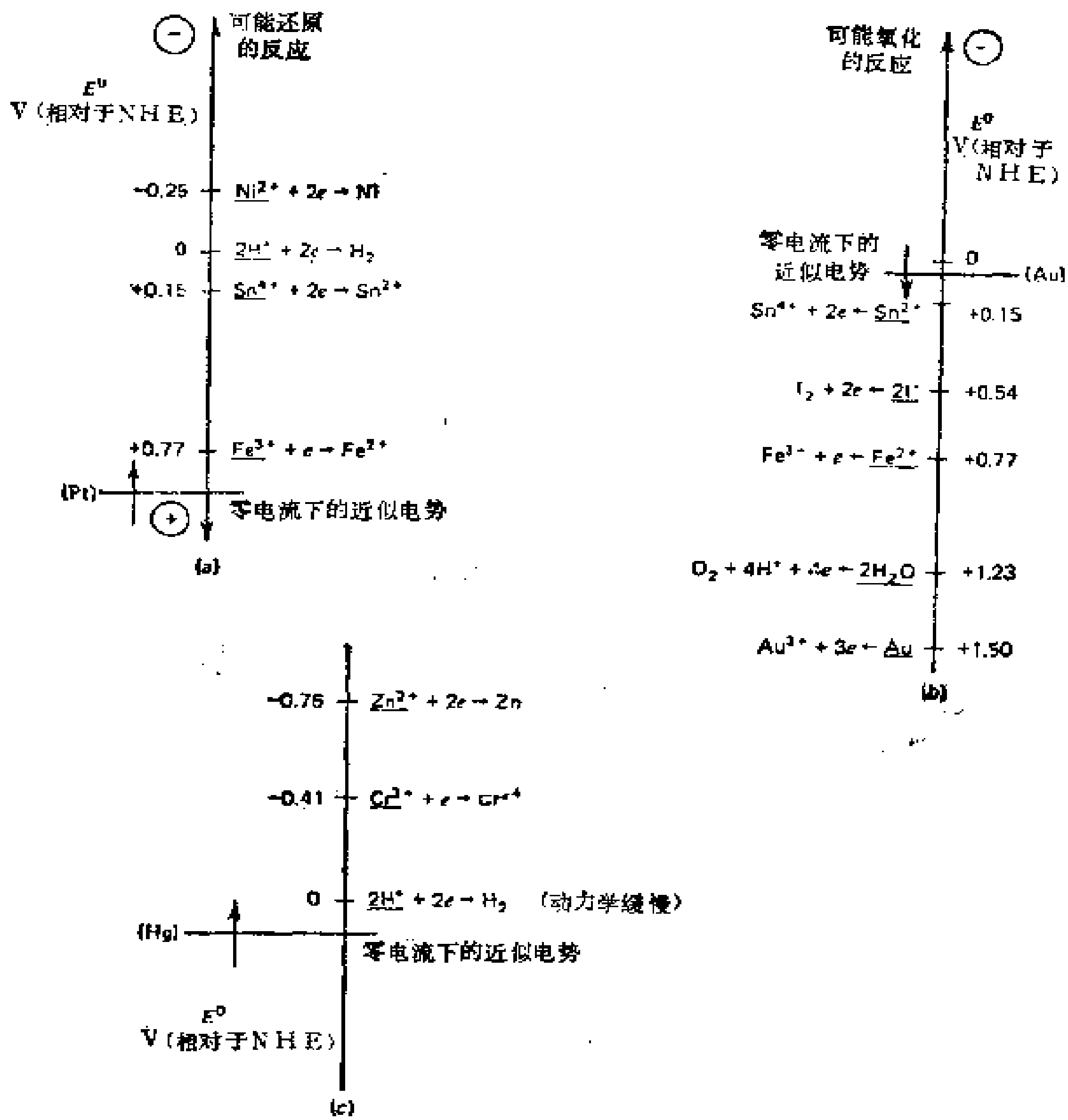


图 1.1.3 （*a*）在含0.01$M$$Fe^{3+}$，$Sn^{4+}$和$Ni^{2+}$的1$M$HCl溶液中，初始为～1V（相对NHE）的铂电极上它们可能还原的电势。（*b*）在含0.01$M$$Sn^{2+}$和$Fe^{2+}$的1$M$HI溶液中，初始为～0.1V（相对NHE）的金电极上可能的氧化反应的电势。（*c*）在含0.01$M$$Cr^{3+}$和$Zn^{2+}$的1$M$HCl中汞电极上它们可能还原的电势

中，Sn^{2+}将首先被氧化，因为这个偶的E^0有最小的正值（即Sn^{2+}是最容易氧化的）（图1.1.3*b*）。当然，这些判断是基于热力学的考虑，尽管根据E^0来说，在该电势区反应可以发生，但缓慢的动力学可能阻滞反应以显著的速度来进行。例如，浸在各为0.01$M$$Cr^{3+}$和

Zn^{2+}的1M HCl中的汞电极，根据判断首先还原的过程应是H^+的还原（图1.1.3 c）。然而，这个反应在汞上是很缓慢的，所以实际观察到的第一个过程是Cr^{3+}的还原。

1.1.2 法拉第过程和非法拉第过程

电极上发生的有两种类型的反应过程。一类是刚刚讨论过的电荷（例如电子）经过金属-溶液界面进行的传递过程。这种电子的传递引起氧化或还原反应的发生。因为这些反应由法拉第定律（即由电流流过所引起的化学反应的量与通过的电量成正比）所支配，故称为法拉第过程。发生法拉第过程的电极有时叫做电荷传递电极。在某种条件下，一个给定的电极-溶液界面，将会显现出这样的电势范围，在此范围内不发生电荷传递反应，因为这样的反应无论从热力学还是从动力学上看都是不利的。然而，象吸附和脱附这样一类过程则可能发生，而且电极-溶液界面的结构可以借改变电势或溶液组成而改变，这些过程称为非法拉第过程。尽管在这些情况下电荷不通过界面，但是当电势、电极面积或溶液组成改变时，仍有外电流流过（至少是瞬间）。当发生电极反应时，法拉第和非法拉第两种过程都存在。虽然通常在电极反应的研究中，首先感兴趣的是法拉第过程（对电极-溶液界面本身结构的研究除外），即使如此，当用电化学数据获得关于电荷传递及其相关反应的信息方面，必须考虑非法拉第过程的影响。因此，我们首先讨论仅仅发生非法拉第过程的较简单的情况。

1.2 非法拉第过程及电极-溶液界面的特性

1.2.1 理想极化电极

一个电极无论外电源怎样给它施加电势，均无电荷通过金属-溶液界面进行传递，此种电极称为理想极化电极(IPE)。虽然没有真实的电极可以在溶液中可实现的所有电势范围内表现理想极化电极的行为，但是，某些电极-溶液体系，在一定的有限的电势范围

内，可以近似于理想极化性。例如，与除氧的氯化钾溶液相接触的汞电极，在比1.5V宽的电势范围内近似于理想极化电极的行为。在足够正的电势下，汞可能由于电荷传递反应而氧化：

$$Hg + Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e\text{（在相对于NHE}\sim +0.25V\text{时）} \quad (1.2.1)$$

而在很负的电势下，K^+可以被还原：

$$K^+ + Hg + e \longrightarrow K(Hg)\text{（在相对于NHE}\sim -2.1V\text{时）} \quad (1.2.2)$$

然而，在这些过程之间的电势范围内，无电荷传递反应发生。在此电势范围内水的还原：

$$H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \quad (1.2.3)$$

在热力学上说是可能的，但是，除非达到很负的电势，水才在汞表面上以很慢的速度被还原。故在该电势范围内，流过的唯一的法拉第电流是由于痕量杂质（即金属离子，氧和有机物）所引起的电荷传递反应，而在清洁体系中这种电流是非常小的。

1.2.2 电极的电容和电荷

当理想极化电极的电势改变时，由于电荷不能穿过其界面，所以电极—溶液界面的行为就类似于电容器。电容器是一个电路元件，如图1.2.1a所示，它是由介电材料分开的两块金属薄片组成，其性能由以下方程式决定

$$\frac{q}{E} = C \quad (1.2.4)$$

式中q是电容器的电量（库仑，C），E是跨于电容器的电位（伏，V），C是电容（法拉，F）。当对电容器施加一个电位时，电荷将在它的金属板上积累起来，直至q满足方程式1.2.4。在此充电过程中，就会有电流（称为充电电流）流过。电容器的形成电荷是由一

块板上电子过剩而另一块板上电子缺乏（图1.2.1b）。例如，一个2V的电池，加在10μF的电容器上，就将有电流流过[电流的大小，取决于电路的电阻（见1.2.4节）]，直到电容器的板上积累20μC的电量为止。

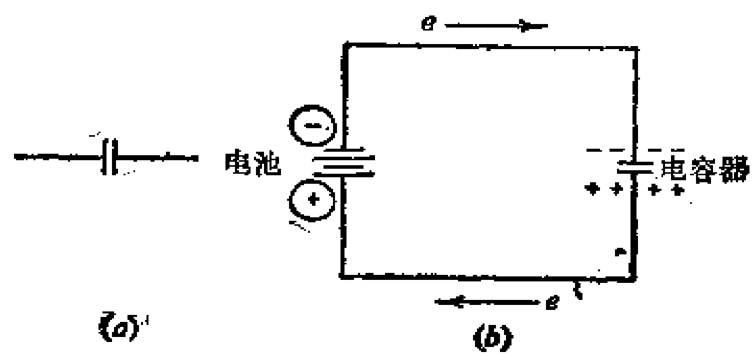


图 1.2.1 （a）电容器。（b）由电池给电容器充电

实验已经表明，电极-溶液界面的行为就象一个电容器，而且能够给出有些类似于电容器的界面区的模型。在一个给定的电势下，金属电极上的电荷为q^M，溶液中的电荷为q^S（图1.2.2）。相对于溶液来说，金属上的电荷是正还是负，要看界面的电势和溶液的组成。然而，总有$q^M=-q^S$。（注意，在实际的实验装置中，有两个金属电极，因之就应当考虑两个界面；这里我们将注意力集中在一个电极上，而忽略另一个电极上发生的过程。）金属上的电荷q^M表示电子的过剩和缺乏，并且它仅存在于金属表面极薄的一层内（<0.1Å）。溶液中的电荷q^S是由电极表面附近过剩的阳离子或阴离子形成。电荷q^M和q^S常被电极面积去除，表示为电荷密度$\sigma^M=q^M/A$，通常以μC/cm²表示。金属-溶液界面上的荷电物质和定向偶极子的整体的排列，称为双电层（虽然它的结构仅仅很粗略地类似于两个荷电层，这一点我们将在1.2.3节中研究）。在给定的电势下，电极-溶液界面的特性由双层电容C_d来表征，其典型值在10～40μF/cm²的范围；然而应当注意，它并不象真正的电容器那样，其电容值不依

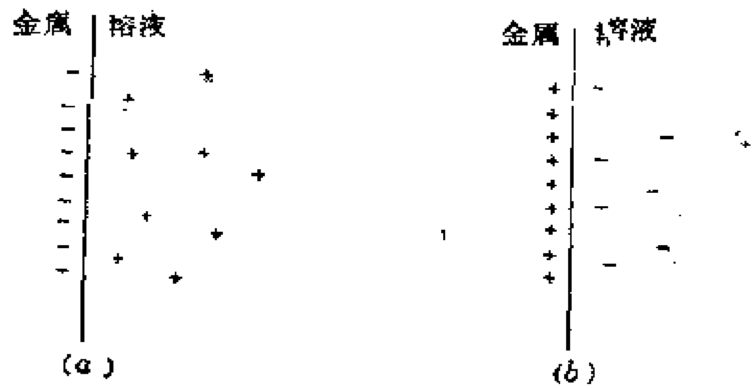


图 1.2.2 类似一个电容器的金属-溶液界面，金属上所带电荷q^M。（a）负电。（b）正电

赖于施加于它的电压，而C_d往往是电势的函数❶。

1.2.3 双电层的简要描述

双电层的溶液一侧，被认为是由若干“层”所组成。最靠近电极的一层为内层，它包含溶剂分子和所谓的特性吸附的一些其它物质（离子或分子）（图1.2.3）。这种内层也称紧密层，海姆荷兹（Helmholtz）层，斯特恩（Stern）层。特性吸附离子的电中心的位置叫做内海姆荷兹面（IHP），它是在距离为x_1处。在内层中，特性吸附离子的总电荷密度（$\mu C/cm^2$）是σ^i。溶剂化的离子只能接近到距离金属为x_2的距离处；这些最近的溶剂化离子中心的位置称为外海姆荷兹面（OHP）。溶剂化离子同荷电的金属的相互作用，仅仅涉及远程的静电力，因此，它们的相互作用从本质上说与离子的化学性质无关。这些离子被称之为非特性吸附离子。由于溶液中的热扰动，非特性吸附离子会布满于称为分散层的三维区间内，分散层是从外海姆荷兹层延伸至溶液本体。在分散层中过剩的电荷密度为σ^d，因而在双电层的溶液一侧，总的过剩电荷密度σ^S由下式给出

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \tag{1.2.5}$$

❶ 在文献及本书的一些方程式里，C_d可以表示单位面积的电容，以$\mu F/cm^2$表示，也可表示整个表面的电容，以μF表示。对于一定场合下的用法，总是要从上下文或从因次的分析中体现的。

分散层的厚度取决于溶液的总离子浓度；浓度大于$10^{-2}M$时，其厚度小于300Å。双层区的电势分布示于图1.2.4。

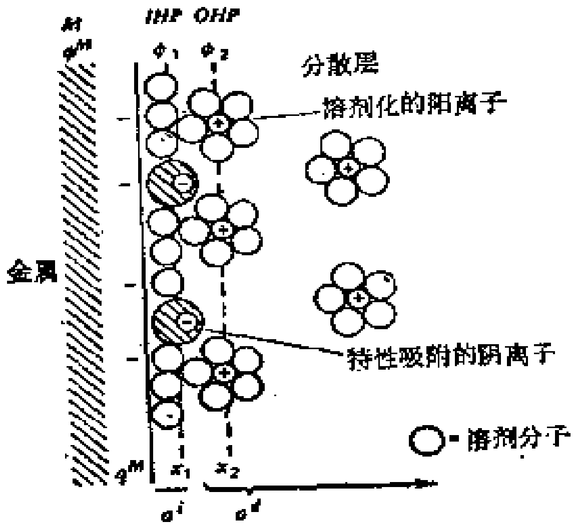


图 1.2.3 电极-溶液双层区的模型

双层的结构能够影响电极过程的速度。假设讨论的是一个不被特性吸附的电活性物质，它就只能靠近电极到外海姆荷兹面，它经受的总电势就比电极和溶液之间的电势小$\phi_2-\phi^S$值，$\phi_2-\phi^S$是分散层的电势降。例如，在0.1M NaF中，在$E=-0.55$V（相对于SCE）时， ·23·

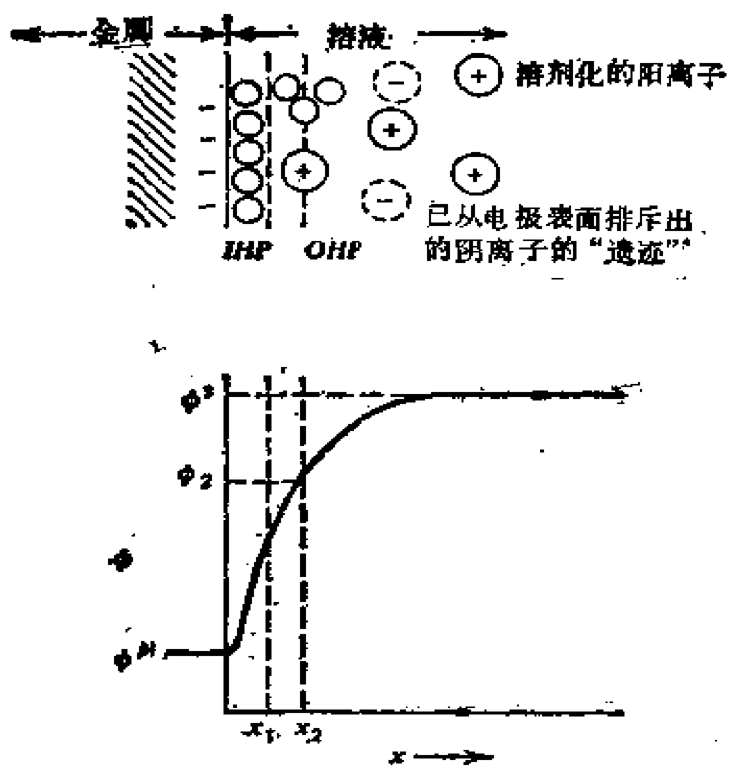


图 1.2.4 双层区电势(ϕ)分布图（定量的表示见图12.3.6）

$\phi_2-\phi^S$为-0.021V，在更负和更正的电势下，$\phi_2-\phi^S$值还要稍大些。在讨论电极反应动力学时，有时可以忽略双层的作用。而在有些情况下，双层的作用就必须加以考虑。吸附和双层结构的重要性在第十二章中详细讨论。

在电化学实验中，通常不能忽略双层电容或充电电流的存在。实
83 际上，在电活性物质的浓度很低的电极反应中，充电电流要比还原或氧化反应的法拉第电流大得多。由于这种原因，我们要简要地讨论一下几种类型的电化学实验中理想极化电极上充电电流的本性。

1.2.4 双层电容和电化学测量中的充电电流

由一个理想极化电极和一个理想可逆电极组成的电池，它近似于与氯化钾溶液接触的汞电极和饱和甘汞电极组成的电池。（由电池表达式$Hg/K^+, Cl^-/SCE$表示）。这个电池近似地可以由表示溶液电阻的电阻器R_s和表示$Hg/K^+, Cl^-$界面上双层的电容器C_d来表达（如图1.2.5）。（饱和甘汞电极的电容C_{SCE}也应包括在内，但是由于C_d和C_{SCE}的串联电容$C_T=C_dC_{SCE}/(C_d+C_{SCE})$，通常$C_{SCE}\gg C_d$，因此，$C_T\simeq C_d$，故$C_{SCE}$在电路中可以忽略。然而，通常$C_d$是电势的函数，因此，只有当电池的总电势变化不太大时，建立实际的电路元件上所提出的模型，对实验才是有效的。否则，就要采用全部电势

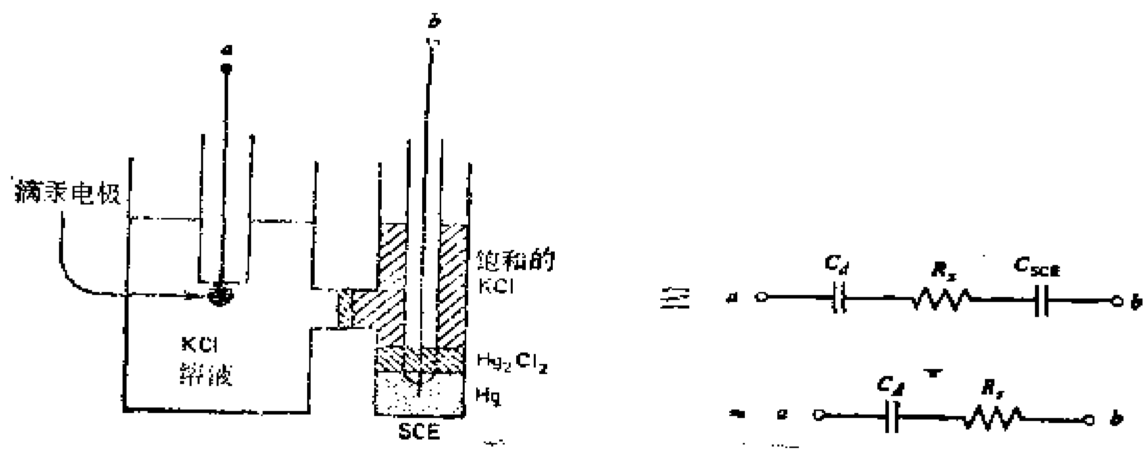


图 1.2.5 理想极化的滴汞电极和SCE的双电极电池及电池用线性电路元件的表示法

范围内“平均的”C_d，这样就仅能获得近似的结果。

正如我们将在后面的章节中所看到的那样，通过对体系施加一个电扰动并观察体系的特征所起的变化，就会得到有关电化学体系的信息。考察一下由电路元件R_s和C_d串联表示的理想极化电极在一些型式电扰动下的行为是有益处的。

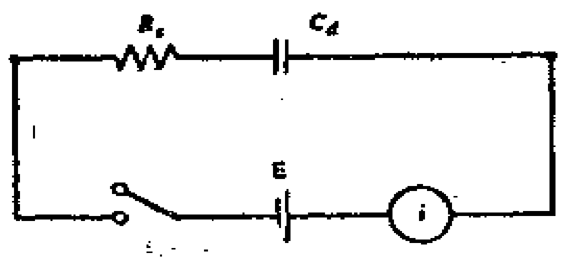


图 1.2.6　RC电路的阶跃实验

（a）电压（或电势）阶跃　理想极化电极的电势阶跃的结果类似于RC电路问题（如图1.2.6）。当施加一个数值为E的电势阶跃时，电流i随时间t的行为是

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_sC_d} \tag{1.2.6}$$

这个方程式从电容器上的电量q作为电容器上电压E_C的函数的一般方程式导出：

$$q = C_dE_C \tag{1.2.7}$$

在任意时间，电阻上的电压E_R和电容上的电压之和必定等于所施加的电压；因此

$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d} \tag{1.2.8}$$

以$i = dq/dt$表示，整理得

$$\frac{dq}{dt} = \frac{-q}{R_sC_d} + \frac{E}{R_s} \tag{1.2.9}$$

若假设电容器开始未充电（在$t=0$时，$q=0$），则得（1.2.9）式的解

$$q = EC_d\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_sC_d}\right)\right] \tag{1.2.10}$$

微分（1.2.10）式，得方程式（1.2.6）。因此，对于一个电势阶跃的输入，电流以时间常数$\tau = R_sC_d$做指数衰减（图1.2.7）。应注意

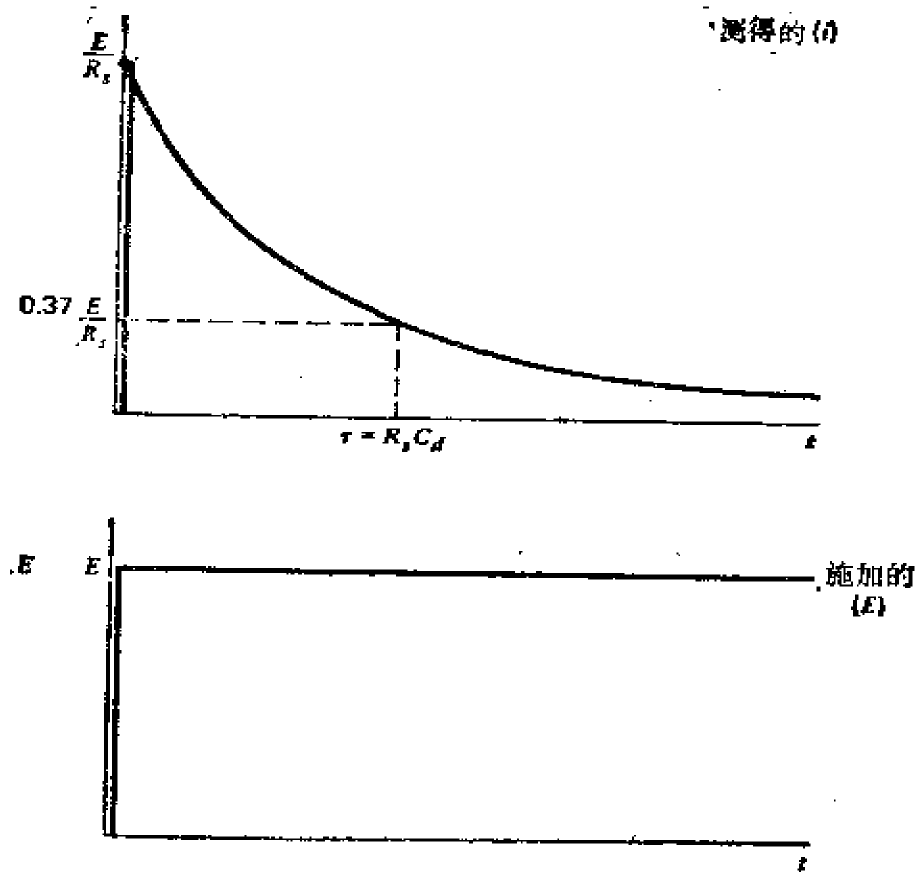


图 1.2.7 由电势阶跃引起的电流的暂态过程（i 对 t）

在电势阶跃的情况下，双层电容的充电电流在 $t = \tau$ 时，下降至初始值的37%，在 $t = 3\tau$ 时，下降至初始值的 5%。例如，如果 $R_s = 1\Omega$，$C_d = 20\mu F$，$\tau = 20\mu sec$，那么在$60\mu sec$内，完成双层充电的95%。

（b）电流阶跃　当R_sC_d电路由一恒定的电流 i 充电时（图1.2.8），仍然可应用方程式1.2.8。因为$q = \int i dt$，并且 i 是恒定的，

$$E = iR_s + \frac{i}{C_d}\int_0^t dt \qquad (1.2.11)$$

$$E = i(R_s + t/C_d) \qquad (1.2.12)$$

因此，对于假定C_d不变的电流阶跃，电势随时间线性地提高（图1.2.9）。

（c）电压斜升（或电势扫描）　电压斜升或线性电势扫描是

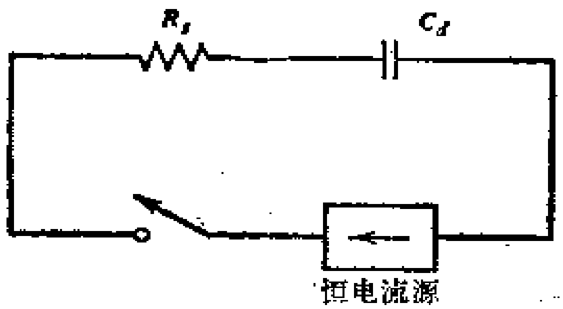


图 1.2.8 RC电路的电流阶跃实验

电势从某个初始值E_i开始，随时间以扫描速度 v（以V/sec表示）线性地提高（见图1.2.10 a）。

$$E = E_i + vt \tag{1.2.13}$$

如果把这样的斜升施加于R_sC_d电路，仍旧可采用方程式1.2.8或

$$E_i + vt = R_s\frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_d} \tag{1.2.14}$$

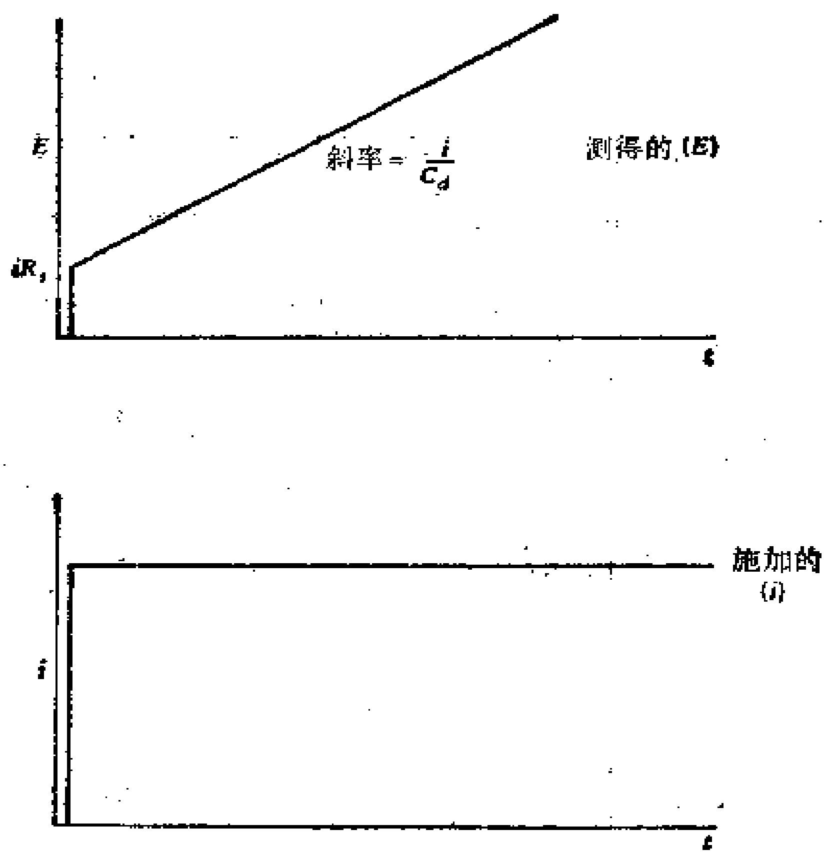


图 1.2.9 电流阶跃实验引起的E–t行为

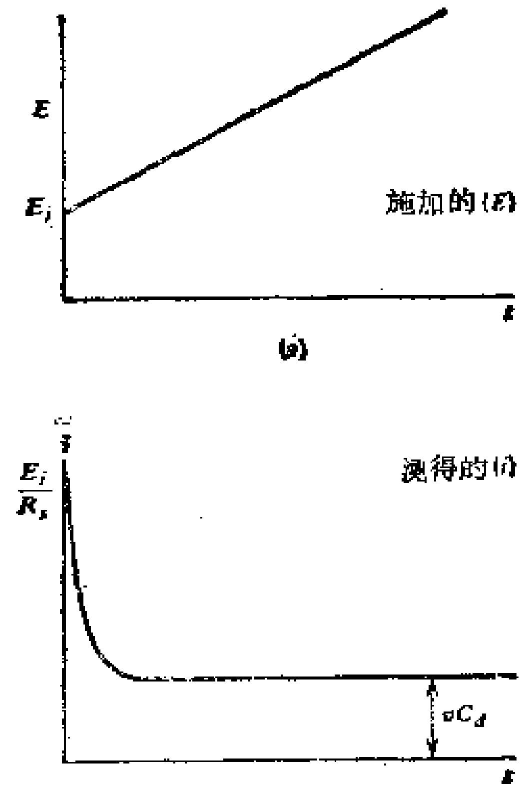


图 1.2.10　施加于RC电路的线性电势扫描所引起的电流-时间行为

因此（对于在 $t=0$时，$q=0$）

$$i = vC_d + \left[\left(\frac{E_i}{R_s} - vC_d\right)\exp(-t/R_sC_d)\right] \qquad (1.2.15)$$

此时电流包含一个暂态部分（包含在括弧之内的）和一个稳态电流vC_d（图1.2.10 b），暂态电流随时间R_sC_d逐渐衰减。如果R_sC_d较小而且 v 不变，则暂态电流可以用来测量作为E的函数的C_d值。

假如将一个三角波（也就是在电势E_λ时，扫描速度从 v 转换到 $-v$ 的斜升）施加于RC电路，那么稳态电流从正向（增高E）扫描的vC_d变为反向（降低E）扫描的$-vC_d$。对于时间常数很小，而且电容C_d不随E变的体系，其结果，示于图1.2.11中。

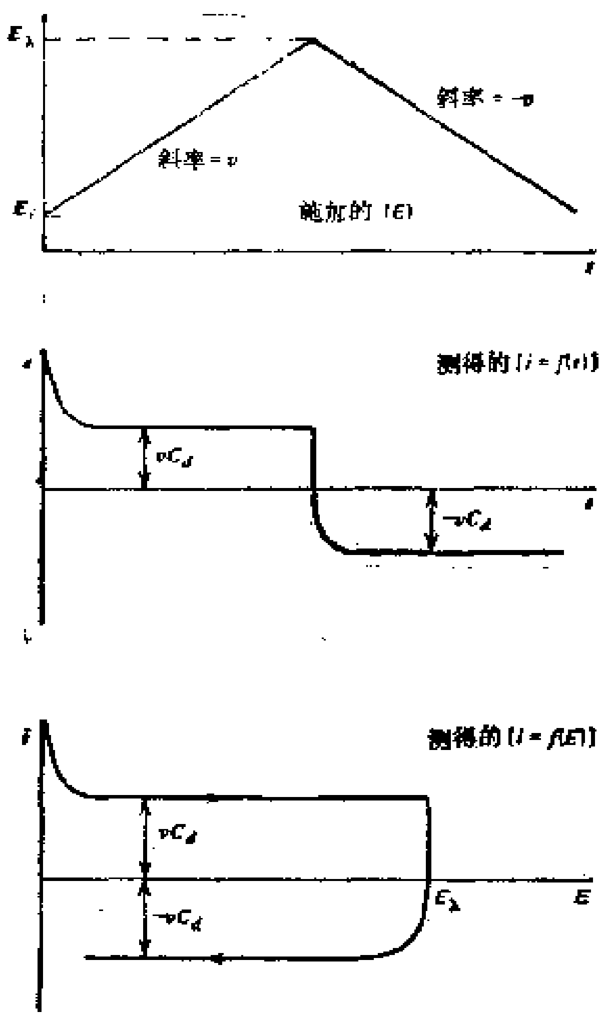


图 1.2.11　*RC*电路的循环线性电势扫描（或三角波）的电流-时间和电流-电势图

1.3　法拉第过程和影响电极反应速度的因素

1.3.1　电化学电池——类型和定义

有法拉第电流流过的电化学电池分为原电池和电解槽。原电池是这样一种电池，当用导体在外部接通时，在电极上反应自发地进行（图1.3.1 *a*）。这样的电池常用于将化学能转换电能。商业上主要的原电池种类包括一次电池（不可再充电的电池，如勒克朗谢 $Zn-MnO_2$ 电池），二次电池（可再充电的电池，如充电的 $Pb-PbO_2$

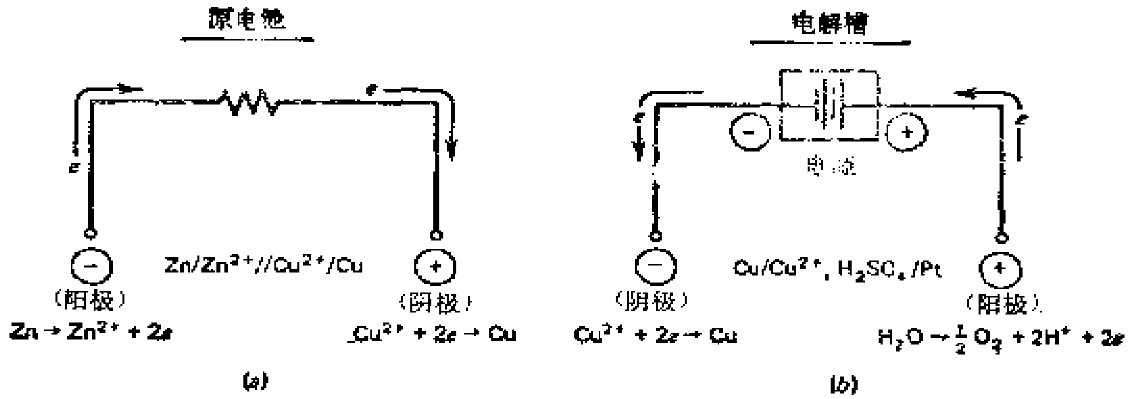


图 1.3.1 (*a*) 原电池和 (*b*) 电解槽

蓄电池）和燃料电池（如H_2-O_2电池）。电解槽是这样的一种电池，其反应是由于比电池的可逆电势更大的外电压强制发生的（1.3.1*b*）。电解槽常常用于借助消耗电能来完成所期的化学反应。涉及电解槽的工业过程包括电解合成（如氯和铝的生产），电解精炼（如铜）和电镀（如银和金）。铅酸蓄电池充电时就是一个电解槽。虽然区分原电池和电解槽往往是很方便的，但是我们还总是涉及仅仅在一个电极上发生的反应。这样把我们的注意力在一个时候集中在电池的一半上，就会使处理简化。如果需要的话，通过联结单个的半电池，然后就可以弄清楚两电极电池的行为。反应的基本特性和单电极的行为与电极是作为原电池还是电解槽的一部分无关。例如探讨一下图1.3.1中的电池。$Cu^{2+}+2e\rightarrow Cu$ 这个反应的本质在两种电池中都是相同的。如果想要镀铜，既可以在原电池中完成（用具有比Cu/Cu^{2+}更负的电势的辅助半电池）即所谓的"内电解"；也可以在电解槽中完成（用任意辅助半电池，由外电源供给铜电极电子）。因此，我们通常把电解作用定义为一种化学变化，在其进行时与电解液接触的电极上有法拉第反应。在所讨论的电池中，在其上发生还原作用的电极叫做阴极，发生氧化作用的电极叫做阳极。同样，电子从金属通过界面到溶液中的物质时的电流，就称为阴极电流，而电子从溶液中的物质进入金属的电流称为阳极电流。在电解槽中，阴极对于阳极是负极。在原电池中，阴极对于阳

极是正极❶。

1.3.2 电化学实验及电化学电池的变量

一个体系的电化学行为的研究，包括维持电化学电池的某些变量恒定和观察其它变量（通常指电流、电势或浓度）怎样随受控量的变化而变化。电化学电池的重要参数示于图 1.3.2 中。例如，在电势法实验中，$i=0$，E 作为 C 的函数来测量。因为在此实验中无电流流过，无净法拉第反应发生，故电势经常（但不是永远）受体系的热力学性质所支配。而许多变量（电极面积，物质传递，电极的几何形状）并不影响电势。进行电化学实验的另一种方法是使研究的体系对一个扰动发生响应。把电化学电池看作一个"黑盒

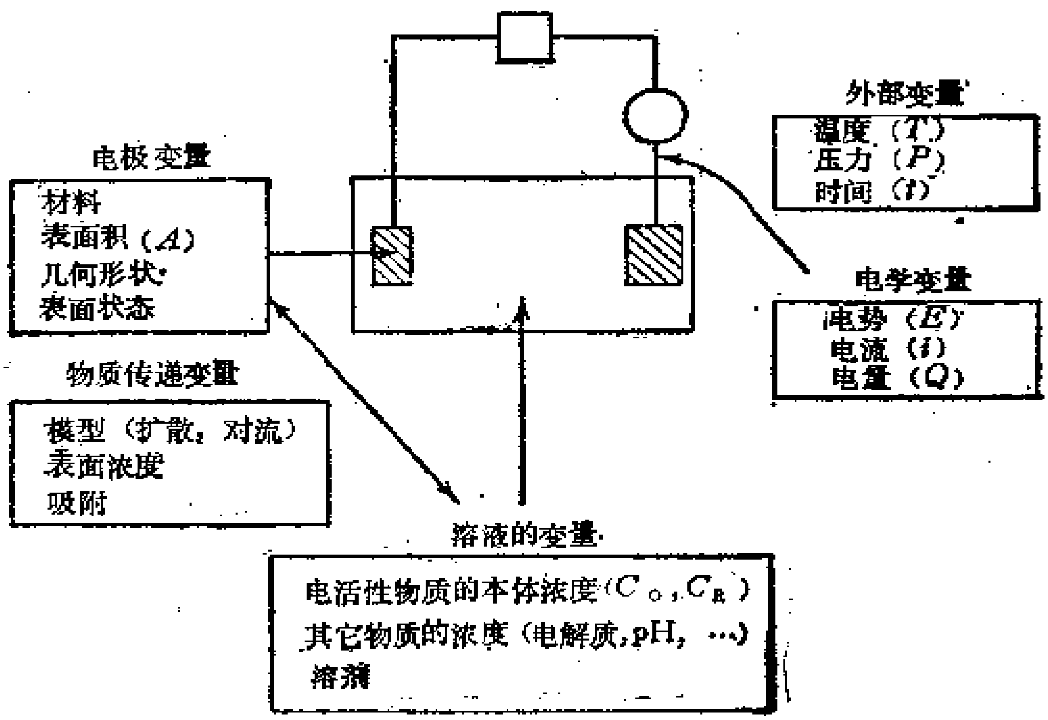


图 1.3.2 影响电极反应速度的变量

❶ 由于发生阴极电流和阴极反应的电极，它相对于另一电极（例如辅助电极或参比电极，见1.3.4节）既可是正极也可是负极，所以就不能把阴极或阳极这些名词与电势的具体正负号联系起来。例如，当意思是指"电势向负方向移动"时，不应当说"电势向阴极方向移动"。阳极和阴极这些术语是指电子流或电流的方向，而不是指电势。

子"，对这个"黑盒子"施加某一个激发函数(例如一个电势阶跃)，在体系的所有其它变量维持恒定的情况下，测量某一定的响应函数(例如引起的电流随时间的变化)(图1.3.3)。实验的目的是从激发函数和响应函数的观察中，获得关于化学体系的信息(热力学的，动力学的，分析的等等)，以及了解有关体系的恰当的模型。这一点相同于在许多其它类型的实验中所应用的基本思想，例如电路试验或光谱分光分析。在光谱分光测定中，激发函数是不同波长的光；响应函数是在这些波长下，体系透过的光的分数；体系的模型是倍尔(Beer)定律或分子模型；信息的内容包含吸收物质的浓度，它们的吸收率或它们的跃迁能。

在探讨电化学体系的简单模型之前，让我们仔细地讨论一下电化学电池的电流和电势的实质。所探讨的是浸在1MCd$(NO_3)_2$溶液

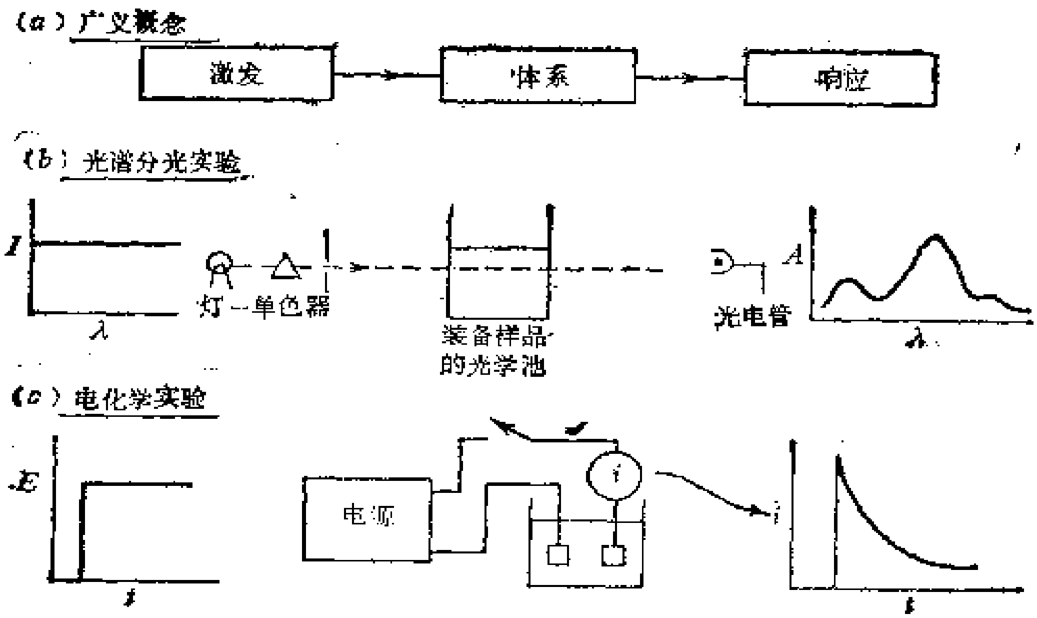


图1.3.3 (a) 通过所施激发(或扰动)以及响应的观测研究体系的一般原理。(b) 在光谱分光实验中，激发是不同波长(λ)的光，响应是吸收率(A)的曲线。(c)在电化学(电势阶跃)实验中，激发是所施的电势阶跃，响应是观察的 $i-t$ 曲线

中的镉电极，通过盐桥同SCE耦合组成一个电池（图1.3.4）。电池

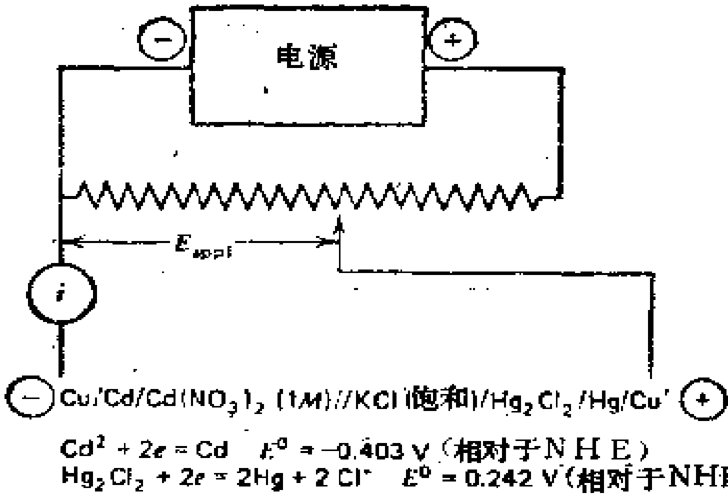


图 1.3.4 连接外电源的电池示意图

的可逆开路电势（忽略活度系数和液接界电势；见第二章）是0.64V，连接Cd电极的铜丝比连接汞电极的铜丝负。当由外电源施加于电池的电压E_{appl}为0.64V时，$i=0$。当E_{appl}较大时（即$E_{appl}>0.64$V，以致使镉电极比SCE还要负），电池就变为一个电解槽，并有电流流过。在镉电极上，发生$Cd^{2+}+2e \rightarrow Cd$的反应；在SCE上汞被氧化为$Hg_2Cl_2$。大家感兴趣的问题可能是："假如$E_{appl}=$ 0.74V（即假如使镉电极的电势相对于SCE为-0.74V），将有多少电流流过？"因为i表示每秒钟内同Cd^{2+}反应的电子数，或者每秒钟内流过的电量的库仑数，所以"i是多少？"的问题，从本质上就是"$Cd^{2+}+2e \rightarrow Cd$的反应速度是多少？"的问题。下面的关系式说明法拉第电流与电解速度之间的正比关系：

$$i\text{（安培）}=dQ/dt\text{（库仑/秒）} \tag{1.3.1}$$

$$\frac{Q}{nF}\quad\frac{\text{（库仑）}}{\text{（库仑/摩尔）}}=N\text{（电解的摩尔）} \tag{1.3.2}$$

$$v\text{（摩尔/秒）}=\frac{dN}{dt}=\frac{i}{nF} \tag{1.3.3}$$

解释电极反应速度往往比认识一个均相反应更复杂，因为电极过程

是一个异相反应（只在电极-电解液界面上发生），其反应速度除受通常的动力学变量的影响之外，还与物质传递到电极的速度，以及各种表面效应有关。由于电极反应是异相的，它们的反应速度一般以单位面积mol/sec来描述；即

$$v(\text{mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})=\frac{i}{nFA}=\frac{j}{nF} \qquad (1.3.4)$$

式中 j 是电流密度（A/cm^2）。

电极反应的信息常通过测定电流与电势的函数的方法（i–E 曲线）而获得，有时根据曲线的特征赋于一定的名称[1]。当法拉第电流流过时，电极电势（或电池的电势）对可逆〔即能斯特（nernstian）或平衡〕值的偏离叫做极化。偏离的值越大，极化的程度就越大。我们曾经看到，当一个无限小的电流通过时，理想极化电极（1.2.1节）显示出很大的电势变化；因此由i–E曲线的水平区域表征理想极化性（图1.3.5 a）。一种物质靠其被氧化或被还原，使电极的电势比较接近它的平衡值，这种物质称为去极剂[2]。因此，理想不极化电极（或理想去极化电极）是在电流流过时其电势不变的电极，也就是说，它是有恒定电势的电极。不极化性由i–E 曲线上的垂直区域来表征（图1.3.5 b）。由一个大面积的汞池构成的SCE，在小电流的情况下，应当接近理想不极化性。极化的程度是通过超电势 η 来量度，超电势是电势相对于平衡值的偏离：

$$\eta=E-E_{eq} \qquad (1.3.5)$$

电流-电势曲线，特别是在稳态条件下得到的曲线，有时称为极化曲线。当两个或几个法拉第反应在电极上同时发生时，总电流（i_{total}）用于进行第 r 个过程的分数，称为瞬时电流效率：

[1] 这些名称往往是从老的电化学的研究和电化学的模型中遗留下来的，的确并不是最好的专门术语。它们在电化学术语中的使用如此根深蒂固，所以保留并尽可能地准确地定义它们，看来是最合适的。

[2] 去极剂这一术语，还常用于这样的物质，即优先被氧化或还原而防止不希望的电极反应发生的物质。有时它是电活性物质的简称。

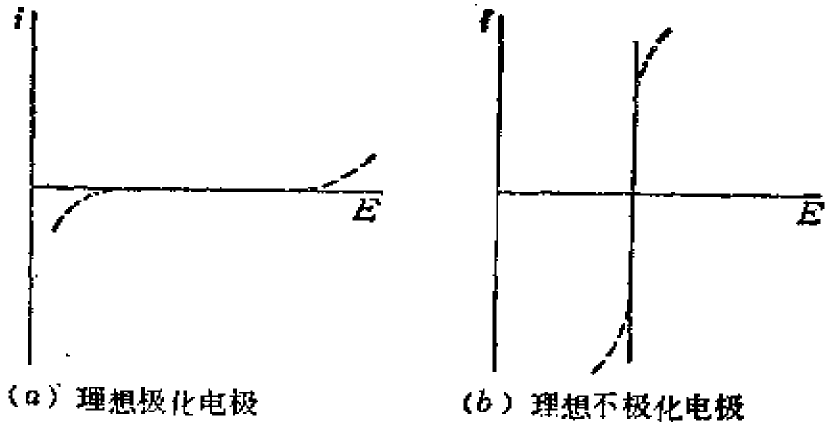


图 1.3.5 电流电势曲线（a）理想极化电极。(b)理想不极化电极。虚线表示真实电极的行为，它在有限度的电流或电势范围内接近理想电极的行为

$$第r过程的瞬时电流效率=\frac{i_r}{i_{total}} \quad (1.3.6)$$

电流效率为1（或100%）意味着电极上只有一个过程发生。当考虑的是某一时间内电解的结果时，总电流效率表示第r过程所用的库仑总数的分数：

$$第r过程的总电流效率=\frac{Q_r}{Q_{total}} \quad (1.3.7)$$

1.3.3 影响电极反应速度和电流的因素

一个总电极反应 $O+ne \rightleftharpoons R$ 是由一系列步骤所组成，其结果使溶解的氧化的物质O转化为在溶液中的还原的形式R（图1.3.6）。一般说来，电流（或电极反应速度）由一些过程的速度控制，诸如：

（1）物质传递（例如O从本体溶液到电极表面）。

（2）电极表面上的电子传递。

（3）电子传递的前置或后续的化学反应。这些可以是均相过程，例如质子化或二聚作用，也可以是异相过程，例如电极表面上的催化分解。

（4）其它的表面反应，例如吸附，脱附，或结晶（电沉积）。

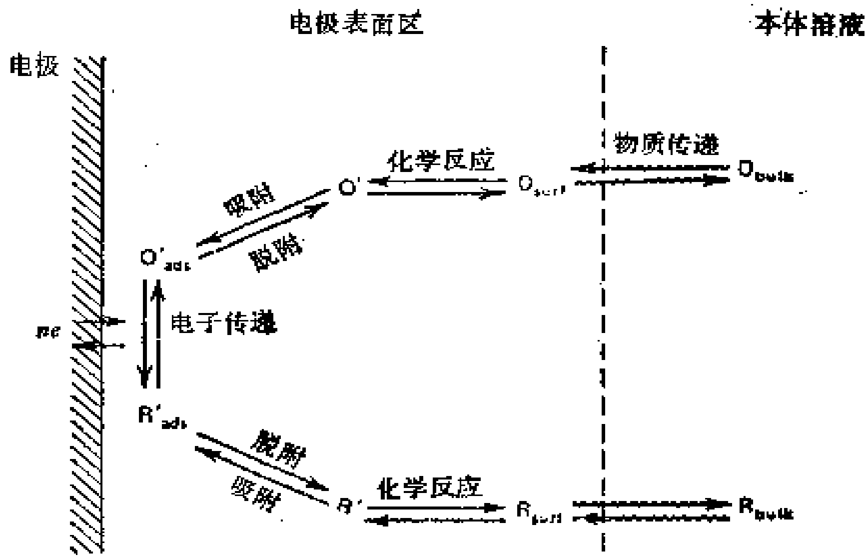


图 1.3.6 一般电极反应的途径

最简单的反应只包括反应物向电极的物质传递，非吸附物质参加的异相电子传递，以及产物向本体溶液的传递。这类代表性的反应是芳烃（例如，9,10-二苯基蒽，DPA）在质子惰性溶剂中（例如，*N, N*-二甲基甲酰胺）还原为阴离子自由基（$DPA^{-\cdot}$）的反应。常见的更复杂的反应程序包括一系列的电子传递和质子化，多支的机理，平行途径，或电极表面的改性等等。在获得稳态电流时，所有反应步骤的速度是相同的。电流的大小常常被称为速度控制步骤的一个或几个反应的内在的迟缓性所限制。所以，较容易进行的反应，由于这种迟缓性使之不能有最大的速度，因为迟缓步骤使之不能迅速除去容易进行的反应的产物，或不能迅速提供给它反应物。

给定一个电流密度 j，就有一定的超电势η。这个超电势可以看作是有关的不同反应步骤的各种超电势之总和：η_{mt}（物质传递超电势或浓差极化），η_{ct}（电荷传递超电势或活化极化），η_{rxn}（与前置反应有关的超电势或反应极化）等等。电极反应也可以由电阻 R 表示，电阻 R 是由代表各种步骤的一系列电阻（或更确切地说是阻抗）R_{mt}，R_{ct} 等串联组成（图1.3.7）。快速反应步骤用一个小的电阻（阻抗）表示，而慢速步骤用一个大的电阻表示。然而，除了对于很小的电流或电势扰动外，这些阻抗和表示它们的实际的电器

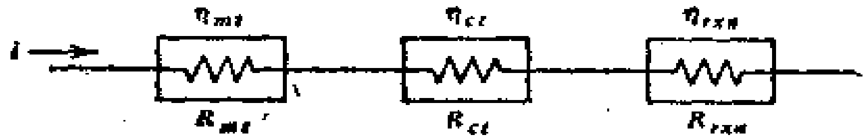


图 1.3.7 以电阻表示的电极反应过程

元件不同，它们都是E（或i）的函数。单个过电势的这种图象，在从不可逆热力学的观点来探讨电极反应动力学时也是有用的(1)。

1.3.4 电化学电池和电池的电阻

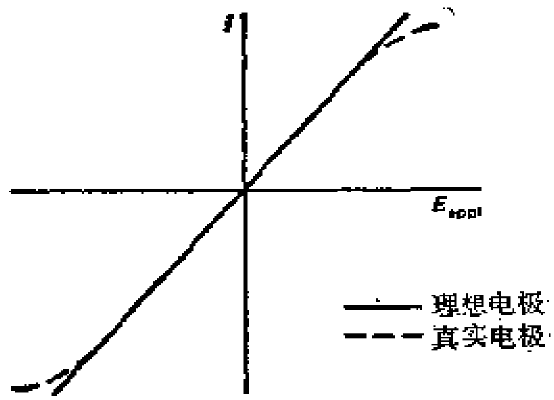
在有电流通过的情况下，相对于不极化的参比电极测量研究电极的电势时，等于iR_s的电压降总是包含在被测的电势之中。这里，R_s是电极之间溶液的电阻，它与描述电极反应中物质传递和活化步骤的假阻抗不同，在广泛的条件下，其行为象一个理想电阻。例如，所讨论的电池：⊖Cd/Cd^{2+}∥SCE⊕。在开路的情况下($i=0$)，Cd电极的电势为平衡值E_{eq}(V，相对于SCE)。由电源施加一个数值为E_{appl}的外电压，使电流强制通过电池，镉电极的电势将移至一个新的值E（相对于SCE)。我们假设SCE在现有的电流值是完全不极化的，它的电势不变。于是

$$E_{appl}=E+iR_s=E_{eq}+\eta+iR_s \qquad (1.3.8)$$

iR_s项是溶液的欧姆电位降，有时也称为"欧姆极化"但是，不应该把它认为是超电势的一种形式，因为它表示的是本体溶液的特征，而不是电极反应的特征。它对测得的电极电势的贡献，可以通过适当的电池设计和测试仪器减到最小。

让我们研究一下由两个理想不极化电极组成的电池，例如浸在KCl溶液中的两个SCE:SCE/KCl/SCE。这个电池的i-E特性，看上去象一个纯电阻的特性（图1.3.8)。这些条件（即不极化电极）确实是测量溶液传导系数中所要探寻的那些条件。对于任一个真实的电极（例如实际的SCE)，在足够高的电流密度下，物质传递和电荷传递的超电势也会变得明显起来。

大多数情况下，我们所感兴趣的仅仅是发生在一个电极上的反



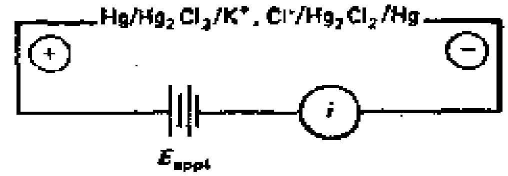


图 1.3.8 由两个近似理想不极化电极组成的电池的电流-电势曲线

应，因此，实验的电池可以由我们感兴趣的电极体系即所谓工作电极（或指示电极），同一个已知电势的接近于理想不极化电极即所谓的参比电极（例如具有一个大面积汞池的SCE）组成。如果电流通过时不影响参比电极的电势，那么工作电极的E由方程式1.3.8给出。在iR_s很小的条件下（例如说小1～2mV），这种两电极电池装置可以用于测定i-E曲线，其E值或者取它等于E_{appl}或者对小的iR_s加以校正（图1.3.9）。例如，在水溶液的极谱实验中，常常使用两电极电解池。在此情况下，$i<10\mu A$，$R_s<100\ \Omega$，因此$iR_s<(10^{-5}A)(100\,\Omega)$，或$iR_s<1mV$。另一方面，当电流或溶液的电阻高时（例如，在大的电解槽或大的原电池中，或在低电导的非水溶液的实验中），iR_s项就可能要大得多。

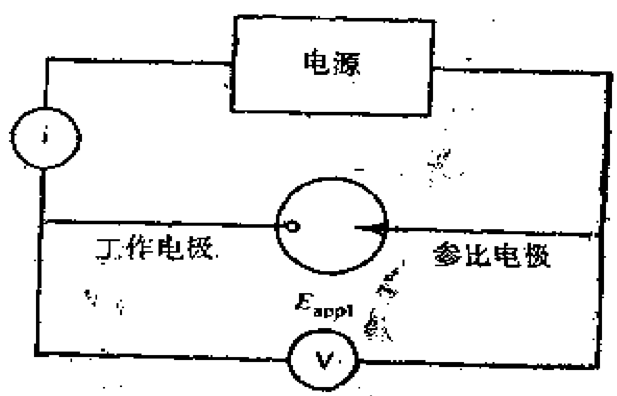


图 1.3.9 两电极电池

在iR_s大的实验中，三电极电池装置是更可取的（图1.3.10）。在这种装置中，电流在工作电极和辅助电极（或对电极）之间通过。辅助电极可以是所要求的任何电极，因为它的电化学性能不影

响研究电极的行为；辅助电极通常选择这样一种电极，在电解中它不产生可以到达工作电极表面的物质以致干扰那里的反应。常常将辅助电极放在由烧结玻璃隔膜或其它隔离物同工作电极室分开的室内，工作电极的电势以一个隔开的参比电极为基准加以监控，且使参比电极的尖端靠近工作电极。用于测量和监控工作电极和参比电极之间电势差的器件具有很高的输入阻抗，因此，流过参比电极的电流是微不足道的。由于参比电极基本上无电流流过，所以它的电势保持不变并且等于其开路值。再之 iR_s 对测量电势的贡献也是很小的。这种三电极电池装置用在许多的电化学实验中；将几个实用电池示于图1.3.11中。

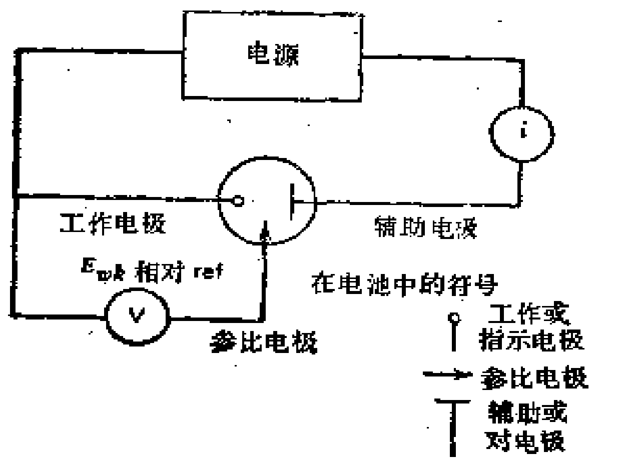


图 1.3.10　三电极电池及各种电极的符号

然而，应当注意，即使是在三电极电池的装置中，并非全部 iR_s 项都能从电势的测量器件的读数中除去。假定溶液中工作电极和辅助电极之间的电势分布如图1.3.12所示。（真实电池中精确的电势分布，取决于电极的形状，几何尺寸，溶液的电导等等。）电极之间的溶液可以想象为一个电位器（不必非为线性）。参比电极无论放置在什么位置，只要不正好在电极表面上，那么，iR_s 的某一分数称为iR_u（R_u是未补偿的溶液电阻）就将包括在被测电势之中。甚至，参比电极通过采用细的毛细管尖端即所谓的鲁金-哈勃毛细管而被设计得非常靠近工作电极，一般仍残留着某些未被补偿的电阻。这种未补偿的电位降是可以估算的。例如在稳态测量中，通过测定R_u，在某给定 i 下对测得电势逐点进行校正。现代电化学测量仪器，常常包含消除iR_u项的电路（如正反馈电路）（见第十三章）。

假如所用的参比电极毛细管尖端的直径为 d，它最近可以放置在距工作电极表面2 d 的距离，这样不会引起显著的屏蔽误差。屏

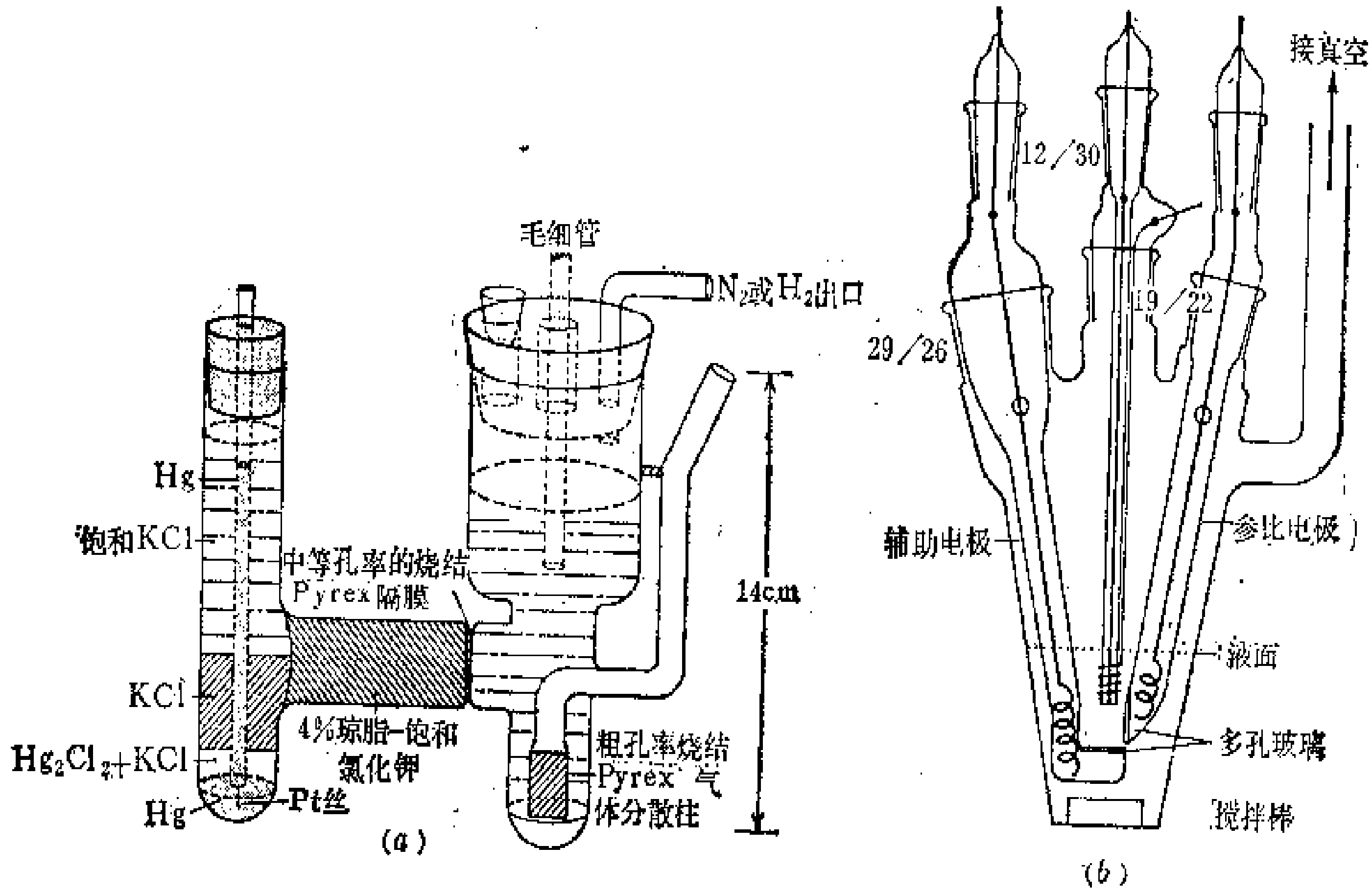


图 1.3.11　电化学实验中使用的典型的二电极和三电极电池。(*a*) 极谱中使用的二电极电池，工作电极为滴汞电极（毛细管），N_2输入管是为了通氮除去溶液中的氧〔引自 L. Meites, *Polarographic Techniques*, *2nd ed.*, Wiley-Interscience, New York, 1965.〕。(*b*) 在铂圆盘工作电极上，为研究非水溶液而设计的三电极电池，带有接真空线路的接口〔引自 A. Demortier and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3495(1973).〕。整体电解使用的三电极电池示于图10.2.2

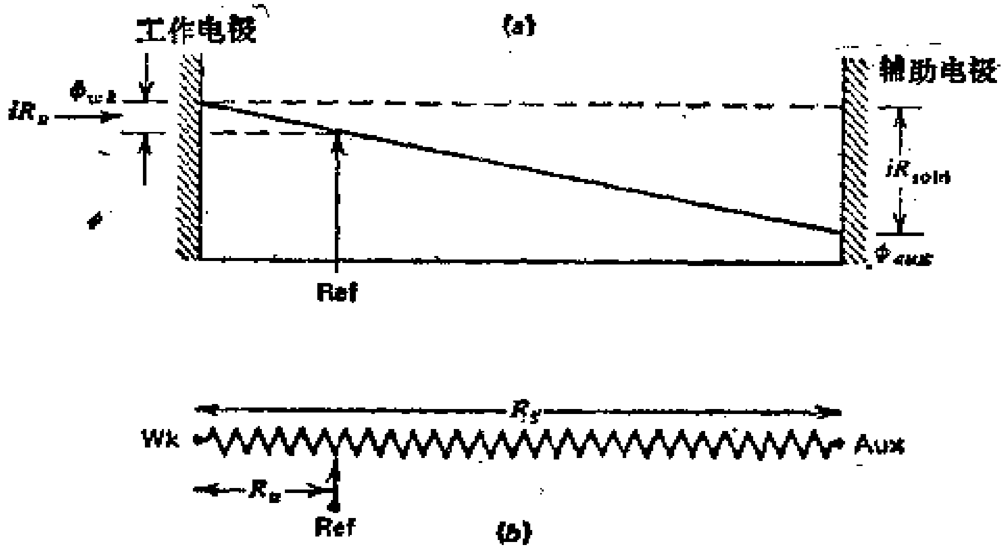


图 1.3.12 (a)工作电极和辅助电极之间在溶液中的电势降和在参比电极处测量的iR_u。(b)以电位器表示的电池

蔽就是把工作电极表面上溶液电流通路的一部分给阻塞，这就使得电极表面上产生不均匀的电流密度[2,3]。

对于均匀电流密度通过其表面的平板电极

$$R_u = x/\kappa A \tag{1.3.9}$$

式中x是毛细管尖端到电极的距离，A是电极面积，κ是溶液的电导率。对悬汞电极或滴汞电极（DME）那样的球形微电极，iR_u的效应可能是特别严重的。对于一个半径为r_0球形电极(4)，

$$R_u = \frac{1}{4\pi\kappa r_0}\left(\frac{x}{x+r_0}\right) \tag{1.3.10}$$

应当注意，在这种情况下，大部分电阻的压降发生在紧靠电极的地方；这样，在参比电极尖端距球形电极距离为其半径（$x=r_0$）时，R_u已经是参比电极位于远离电极（$x\to\infty$）时R_u值的一半。工作电极本身的任何电阻（例如滴汞电极的细的毛细管，半导体电极，电极表面上的电阻膜）均表现为R_u。

1.4 物质传递控制反应绪论

1.4.1 物质传递的形式

最简单的电极反应是，其中所有电子传递及相关联的化学反应的动力学都比物质传递过程快得多的反应。在这些条件下，化学反应通常可以以一种特别简单的方式处理。例如，如果一个电极过程仅仅包括一些快速的异相电荷传递动力学及易变的可逆的均相反应，下面我们将会发现（a）均相反应可以认为处于平衡，（b）参加法拉第过程的物质的表面浓度通过能斯特（Nernst）方程式与电极电势相联系。电极反应的净速度 v 则完全由速度 v_{mt} 控制，电活性物质通过物质传递以 v_{mt} 供给电极表面。因此，从方程式1.3.4得：

$$v = v_{mt} = i/nFA \tag{1.4.1}$$

因为化学反应遵守热力学关系式，所以这些反应常常称之为可逆反应或能斯特反应。由于物质传递在电化学动力学中起着重要的作用，这里我们探讨一下它的三种形式，并开始讨论一下处理它们的数学方法。物质传递，也就是物质在溶液中从一个位置到另一个位置的运动，它的起因或者是两个位置上电势或化学势的差别，或者是溶液体积单元的运动。物质传递的形式是：

1．迁移。在电场（电势梯度）作用下带电物体的运动。

2．扩散。在化学势梯度（即浓度梯度）作用下物质的运动。

3．对流。搅拌或流体力学传送。通常，流体的流动是由于自然对流（因密度梯度引起的对流）和强制对流，并且以滞流区，层流和湍流为特征。

物质向电极的传递由能斯特-普朗克（Nernst-Planck）方程式决定，对于沿着 x 轴的一维的物质传递，可写为

$$J_i(x) = -D_i\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_iF}{RT}D_iC_i\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_iv(x) \tag{1.4.2}$$

式中$J_i(x)$是在距离表面为x处物质i的流量（mol·sec^{-1}·cm^{-2}），D_i是扩散系数（cm^2/sec），$\partial C_i(x)/\partial x$是在距离表面为$x$处的浓度梯度，$\partial\phi(x)/\partial x$是电势梯度，$z_i$和$C_i$分别是物质$i$的电荷和浓度，$v(x)$是溶液的体积单元沿轴向运动的速度（cm/sec）。这个方程式将在第四章中加以详细推导和论述。方程式右边的三项，分别表示扩散，迁移和对流对流量的贡献。

在以后的一些章节中我们将涉及到这一方程式的特定解，严格的解通常并不是很容易的，经常设计一些电化学体系，以便使一种或一种以上的物质传递的作用可以忽略。在这一章中，我们介绍稳态物质传递的近似处理方法，它对下面一些章节中的这些过程提供了一种有用的指南，并且使得对一些电化学反应的观察，不因数学的繁琐而发生阻滞。

1.4.2 稳态物质传递的半经验处理（5）

讨论物质O在阴极上的还原：

$$O + ne \rightleftharpoons R \tag{1.4.3}$$

不存在迁移时，物质传递的速度与电极表面的浓度梯度成正比（假设溶液的速度为零）：

$$v_{mt} \propto \left(\frac{\partial C_O(x)}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{1.4.4}$$

式中x是与电极表面的距离。这关系近似为

$$v_{mt} = m_O[C_O^* - C_O(x=0)] \tag{1.4.5}$$

其中C_O^*是本体溶液中O的浓度（远离电极处），$C_O(x=0)$是在电极表面上的浓度（图1.4.1）。比例常数m_O，称为物质传递系数；它的单位是cm·sec^{-1}（此单位也是一级异相反应的速度常数的单位；见第三章）。这些单位是根据v和C_O得到的，但是也可以把它考虑为单位面积上每秒的体积流量（cm^3·sec^{-1}·cm^{-2}）[1]。因此，从方

[1] 在对流体系的近似处理中（见1.4.3节），m_O相当于D_O/δ_O，其中δ_O是在电极表面上假想的滞流（扩散）层的厚度。在更精确的处理中，无需象δ_O那样的任意指定可变的参数，m_O的值就可以准确定出。例如，对于旋转圆盘电极，

$$m_O = 0.617 D_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$$

式中ω是圆盘的角速度（即$2\pi f$，f为每秒转数的频率），ν是动力粘度（即粘度/密度，单位为cm^2/sec）（见第八章）。

程式1.4.1和1.4.5中，且取还原电流为正❶，〔即当 $C_O^* > C_O(x=0)$ 时，i 是正值〕，我们得到

$$\frac{i}{nFA} = m_O[C_O^* - C_O(x=0)] \tag{1.4.6}$$

在净阴极反应的条件下，R 在电极表面上形成，因此 $C_R(x=0) > C_R^*$（C_R^*是R 的本体浓度）。所以，采用阴极电流为正的习惯，

$$\frac{i}{nFA} = m_R[C_R(x=0) - C_R^*] \tag{1.4.7}$$

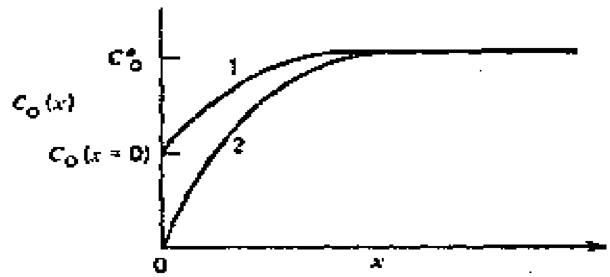


图 1.4.1 电极上的浓度分布；$x=0$ 相当于电极表面（1）在 $C_O(x=0)$ 约为 $C_O^*/2$ 的电势下的浓度分布。（2）在 $C_O(x=0)\approx 0$，$i=i_l$ 的电势下的浓度分布

对于 $C_R^*=0$（在本体溶液中无R）的特殊情况，

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0) \tag{1.4.8}$$

$C_O(x=0)$ 和 $C_R(x=0)$ 的值是电极电势 E 的函数。当 $C_O(x=0)=0$（或更确切说，当 $C_O(x=0) \ll C_O^*$ 时，因而 $C_O^* - C_O(x=0) \sim C_O^*$）时，出现O的物质传递的最高速度。在这些条件下，电流的值称为极限电流 i_l，

$$i_l = nFAm_O C_O^* \tag{1.4.9}$$

对于所给定的物质传递条件，当流过的是极限电流时，电极过程是以最大可能的速度在进行，因为O一到电极表面就被还原。方程式1.4.6和1.4.9可以用来得到 $C_O(x=0)$ 的表达式：

$$\frac{C_O(x=0)}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_l} \tag{1.4.10}$$

---

❶ 取 i 的正方向为阴极电流的习惯，起源于早期的极谱研究中。在那里通常研究的是还原反应。这种习惯已经延续到许多分析和电化学工作者中间，现在即使研究氧化反应，这种习惯也常使用。另一些电化学工作者愿意取阳极电流为正。当考查文献中的推导或审阅已发表的 $i-E$ 曲线时，重要的是先要弄清其中使用的是那种习惯（也就是说"是什么癖好？"）。

$$C_O(x=0)=\frac{i_l-i}{nm_OFA} \qquad (1.4.11)$$

因此，在电极表面上物质O的浓度与电流成线性关系，并且由 $i=0$ 时的 C_O^* 变到 $i=i_l$ 时的很小很小的数值($\simeq 0$)。

如果电子传递的动力学过程很快，则电极表面上O和R的浓度，可以假设为平衡值，它们由半反应（1.4.3）的能斯特方程决定：

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)} \qquad (1.4.12)$$

这里假设O和R均为可溶性物质。这样的过程称为能斯特反应。我们可以导出各种不同条件下能斯特反应的稳态 $i-E$ 曲线。

（a）R最初不存在　当 $C_R^*=0$ 时，$C_R(x=0)$ 可以从（1.4.8）得到：

$$C_R(x=0)=i/nFAm_R \qquad (1.4.13)$$

于是，由联立方程式1.4.11到1.4.13，得

$$E=E^{0'}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_O}{m_R}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l-i}{i}\right) \qquad (1.4.14)$$

$i-E$ 曲线示于图1.4.2 a 中。应注意当 $i=i_l/2$ 时，

$$E=E_{1/2}=E^{0'}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_O}{m_R} \qquad (1.4.15)$$

式中 $E_{1/2}$ 与物质的浓度无关，故为O/R体系的特征值。因此，

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l-i}{i}\right) \qquad (1.4.16)$$

当体系遵循这种方程式时，E 对 $\log[(i_l-i)/i]$ 作图得斜率为 RT/nF（或 $59.1/n$ mV，25°下）的一条直线（图1.4.2 b）。当 m_O 和 m_R 的数值相近时，$E_{1/2}\simeq E^{0'}$。

（b）O与R开始都存在　在此情况下，我们也必须区分当 $C_O(x=0)\simeq 0$ 时的阴极极限电流 $i_{l,c}$ 和当 $C_R(x=0)\simeq 0$ 时的阳极极限电流 $i_{l,a}$。现在，我们用 $i_{l,c}$ 表示 i_l，从方程式（1.4.11）仍然可得到 $C_O(x=0)$。阳极极限电流，自然是反应着R可能被送到电极表面而转变为O的最大速度。从（1.4.7）得到：

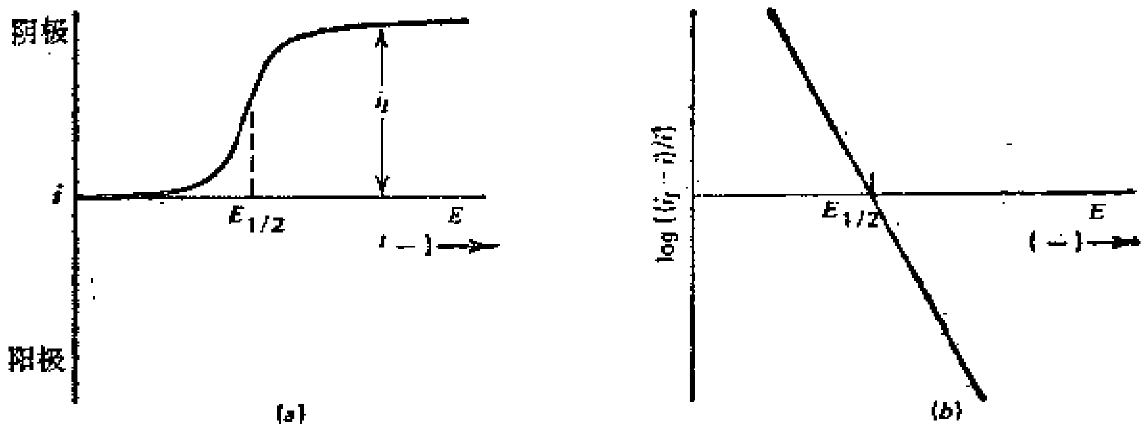


图 1.4.2 （a）包含两种可溶性物质且最初只有氧化态存在时的能斯特反应的电流-电势曲线。（b）该体系的log[$(i_l-i)/i$]对E作图

$$i_{l,a}=-nFAm_RC_R^*\qquad(1.4.17)$$

（负号的出现是因为我们习惯上取阴极电流为正，阳极电流为负的缘故。）因此，$C_R(x=0)$由下式给出

$$C_R(x=0)=\frac{i-i_{l,a}}{nFAm_R}\qquad(1.4.18)$$

$$\frac{C_R(x=0)}{C_R^*}=1-\frac{i}{i_{l,a}}\qquad(1.4.19)$$

这时 $i-E$ 曲线就由下式给出

$$E=E^{0'}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_O}{m_R}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_{l,c}-i}{i-i_{l,a}}\right)\qquad(1.4.20)$$

该方程式的图形示于图1.4.3中。当$i=0$时，$E=E_{eq}$，为体系的平衡电势。表面浓度就等于本体浓度。当电流流过时，电势偏离E_{eq}，这偏离的量就是浓差过电势。（当然，并不能用$C_R^*=0$时来定义平衡电势。）

（c）R为不溶性的　例如，物质R是一种金属，而且可以认为活度为1，电极反应在R本体上发生❶。

于是，当$a_R=1$时，能斯特方程式是

---

❶ 对于R镀在一种惰性基底上（例如，基底电极是Pt而R是Cu），且其量小于一个单分子层时，就不属于这种情况。在此条件下，a_R可以认为小于1[7]。

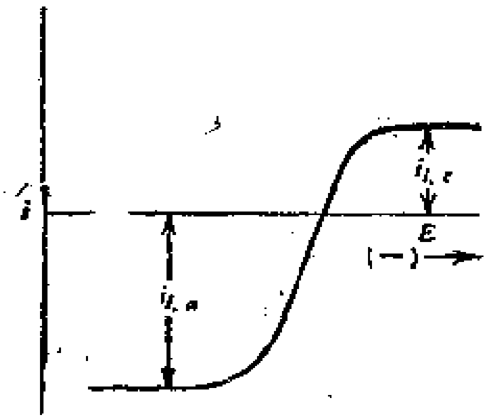


图 1.4.3 包含两种可溶性物质，且两形态开始均存在的能斯特体系的电流–电势曲线

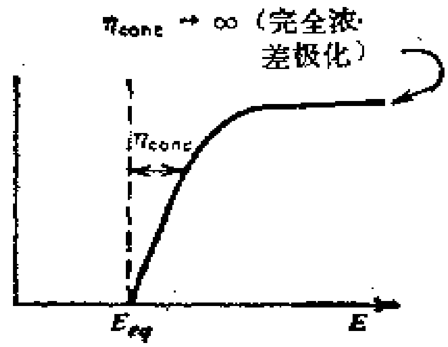


图 1.4.4 还原态为不溶物的能斯特体系的电流–电势曲线

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln C_O(x=0) \qquad (1.4.21)$$

或用方程式1.4.11的$C_O(x=0)$值，

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln C_O^*+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l-i}{i_l}\right) \qquad (1.4.22)$$

当$i=0$时，$E=E_{eq}=E^{0'}+(RT/nF)\ln C_O^*$（图1.4.4）。假如我们定义浓差过电势$\eta_{conc}$（或物质传递过电势，$\eta_{mt}$）为

$$\eta_{conc}=E-E_{eq} \qquad (1.4.23)$$

于是

$$\eta_{conc}=\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l-i}{i_l}\right) \qquad (1.4.24)$$

必须注意，当$i=i_l$时，$\eta_{conc}\rightarrow\infty$。因为$\eta$是极化的一种量度，所以有时称这种条件为完全的浓差极化。方程式1.4.24可以写为指数形式：

$$1-\frac{i}{i_l}=\exp\left(\frac{nF\eta_{conc}}{RT}\right) \qquad (1.4.25)$$

指数可以按幂级数展开，如果自变量小时，可以省去高次项；即

$$e^x=1+x+\frac{x^2}{2}+\cdots\simeq 1+x\ （当\ x\ 小时） \qquad (1.4.26)$$

因此，在电势偏离E_{eq}很小的情况下，$i-\eta_{conc}$的特性曲线是一条直线：

$$\eta_{conc}=\frac{-RT}{nFi_l}i \tag{1.4.27}$$

因为$-\eta/i$具有电阻的因次（即，欧姆），所以我们可以把"小信号"的物质传递电阻R_{mt}定义为

$$R_{mt}=\frac{RT}{nF|i_l|} \tag{1.4.28}$$

值得注意的是，只是在很小的超电势下，物质传递限制的电极反应才象一个实际的电阻元件。

1.4.3 非稳态物质传递控制的反应的半经验处理

在1.4.2节里涉及到稳态物质传递条件的处理，这时的反应速度等于在电极表面上物质传递的速度，或者等于物质O向电极的流量。在能斯特扩散层的处理中，假设电极表面附近存在着厚度为δ_O的滞流层（图1.4.5）。在滞流层之外，对流传递维持着浓度与本体的浓度C_O^*一致。而在滞流层内，物质传递只是由于扩散造成的（即$\partial\phi/\partial x$和$v(x)$为零）。因此，在电极表面上O的流量(假设线性扩散)，从方程式1.4.2可得为

$$-J_O(x=0)=D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0}=\frac{i}{nFA} \tag{1.4.29}$$

而浓度梯度为

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{0\leq x\leq\delta}=\frac{C_O^*-C_O(x=0)}{\delta_O} \tag{1.4.30}$$

$$\frac{i}{nFA}=\frac{D_O}{\delta_O}[C_O^*-C_O(x=0)] \tag{1.4.31}$$

对比方程式1.4.31和1.4.6表明，对于$m_O=D_O/\delta_O$它们是等价的。

用这种概念，可以近似处理扩散层建立中的时间关系，无论溶液是否搅拌，扩散层随时间都不断在增长。让我们讨论一下当数值

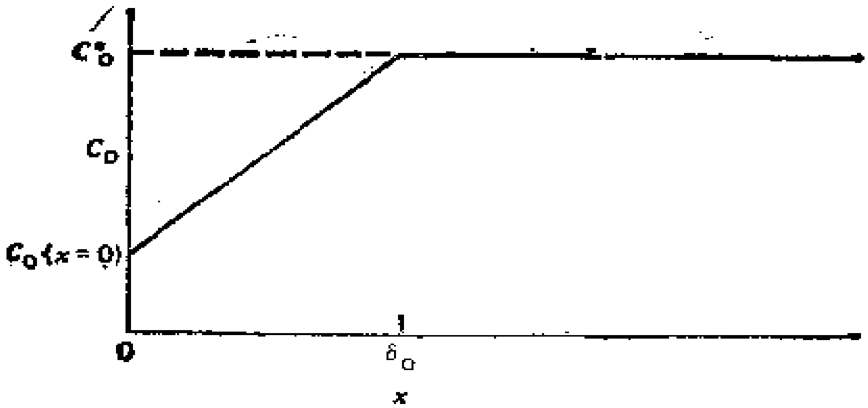


图 1.4.5 能斯特扩散层模型与图1.4.1的浓度分布图比较

为E的电势阶跃，施加在浸于含有O物质的溶液中的电极上，这时 28
有什么情况发生。若反应为能斯特反应，则在$x=0$处，O和R的浓度立刻调整到由能斯特方程（1.4.12）所支配的数值。近于线性扩散层的厚度$\delta_O(t)$随时间在增长（图1.4.6），$\delta_O(t)$的表达式可由如

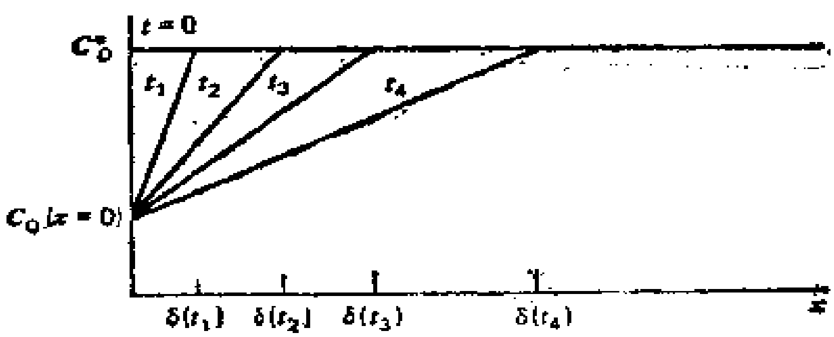


图 1.4.6 扩散层厚度随时间的增长

下的步骤得到：扩散层的体积为$A\delta_O(t)$，电流流过所引起扩散层里O的贫乏，以及为这个电流所电解的O的量由下式给出

$$\text{扩散层内已电解的O的摩尔数} \simeq [C_O^* - C_O(x=0)]\frac{A\delta(t)}{2} =$$

$$\int_0^t \frac{idt}{nF} \qquad (1.4.32)$$

或将（1.4.32）微分并应用（1.4.31）得：

$$\frac{[C_O^* - C_O(x=0)]}{2} \frac{A d\delta(t)}{dt} = \frac{i}{nF} = \frac{D_O A}{\delta(t)} [C_O^* - C_O(x=0)] \tag{1.4.33}$$

或

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{2D_O}{\delta(t)} \tag{1.4.34}$$

因为在$t=0$时，$\delta(t)=0$，所以（1.4.34）的解为

$$\delta(t) = 2\sqrt{D_O t} \tag{1.4.35}$$

并且

$$\frac{i}{nFA} = \frac{D_O^{1/2}}{2t^{1/2}} [C_O^* - C_O(x=0)] \tag{1.4.36}$$

因此，这种近似的处理方法预示扩散层随$t^{1/2}$增长而电流则随$t^{-1/2}$衰减。在不存在对流的情况下，电流要不断衰减，但是在有对流体系中，它最终趋近由$\delta(t)=\delta_O$所表征的稳态值（见图1.4.7）。有趣的是，这种简化处理非常接近真实情况；方程式1.4.36与能斯特体系中电势阶跃所引起的电流的精确表述，仅仅相差一个$2/\pi^{1/2}$因子（见5.2节）。

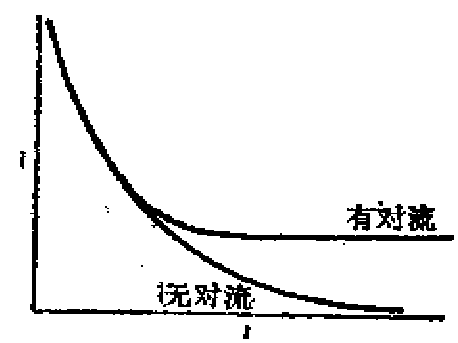


图 1.4.7 电势阶跃对静止的电极（无对流）和对搅拌溶液中的电极（有对流）并有稳态电流时的电流-时间暂态曲线

1.5 能斯特反应耦联有化学反应时的半经验处理

1.5.1 耦联可逆反应

如果能斯特电子传递反应耦联着一个均相过程，而它快得足以可认为永远处于热力学平衡状态（可逆过程），则前面描述的处理方法简单延伸就可以用于导出$i-E$曲线。例如，讨论一下有 O 物

质参加的可逆过程，它在电子传递反应之前进行

$$A \rightleftharpoons O + qY \qquad (1.5.1)$$

$$O + ne \rightleftharpoons R \qquad (1.5.2)$$

例如，A可以是金属络合物MY_q^{+n}；O可以是游离的金属离子 M^{+n}；Y可以是游离的配位体（见5.4.5节）。能斯特方程式仍可用于方程式1.5.2：

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)} \qquad (1.5.3)$$

并假设反应（1.5.1）在所有 x 上都处于平衡：

$$\frac{C_O C_Y^q}{C_A} = K \text{（对所有 } x\text{）} \qquad (1.5.4)$$

从而

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{KC_A(x=0)}{C_Y^q(x=0)C_R(x=0)}\right] \qquad (1.5.5)$$

假设（1）在$t=0$时，$C_A = C_A^*$，$C_Y = C_Y^*$及 $C_R = 0$(对所有 x)；（2）C_Y^*与C_A^*相比是如此之大，以致在全部时间内 $C_Y(x=0) = C_Y^*$；（3）$K \ll 1$；于是，在稳态下

$$\frac{i}{nFA} = m_A[C_A^* - C_A(x=0)] \qquad (1.5.6)$$

$$\frac{i_l}{nFA} = m_A C_A^* \qquad (1.5.7)$$

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0) \qquad (1.5.8)$$

然后，如以前一样

$$C_A(x=0) = \frac{(i_l - i)}{nFAm_A} \quad C_R(x=0) = \frac{i}{nFAm_R} \qquad (1.5.9)$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln K + \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_R}{m_A} - \frac{RT}{nF}q\ln C_Y^* +$$

$$\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l - i}{i}\right) \quad (1.5.10)$$

$$E = E_{1/2} + (0.059/n)\log\frac{i_l - i}{i} \quad (T = 25℃) \quad (1.5.11)$$

式中

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{0.059}{n}\log\frac{m_R}{m_A} + \frac{0.059}{n}\log K - \frac{0.059}{n}q\log C_Y^* \quad (1.5.12)$$

因此，(1.5.11) 式的 $i-E$ 曲线具有一般能斯特形状，只是 $E_{1/2}$ 从未受干扰的 (1.5.2) 的值向负方向移动 (因为 $K \ll 1$)。从 $E_{1/2}$ 随 $\log C_Y$ 的移动，可以测定 $q\ [= -(n/0.059)(dE_{1/2}/d\log C_Y^*)]$ 及 K。当两个反应都可逆时，尽管可以测得这些热力学量，但是，却不能得到动力学的和机理性的信息。

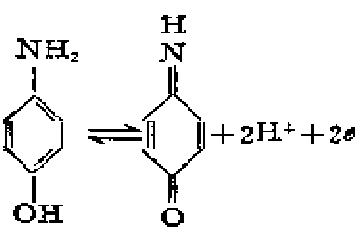
1.5.2 耦联着慢速的化学反应

当一个慢速化学反应同一个能斯特电子传递反应相耦联时，也可以给出一个半经验的处理方法 (根据稳态反应层概念)。在这种情况下，$i-E$ 曲线能提供反应的动力学及机理方面的信息。让我们讨论一个带有不可逆后续反应的能斯特电荷传递反应：

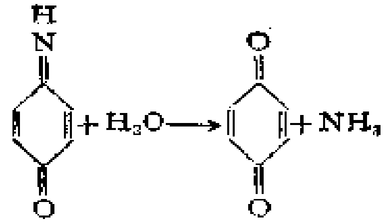
$$O + ne \rightleftharpoons R \quad (1.5.13)$$

$$R \xrightarrow{k} T \quad (1.5.14)$$

其中 k 是R分解的速度常数 (以 sec^{-1} 表示)。(注意，k 可以是一个准一级常数，例如，在缓冲溶液中，R同质子反应，$k = k'C_{H^+}$。) 以对-氨基酚在酸溶液中的氧化，作为这种关系的一个例子。



(1.5.15)



(1.5.16)

后续反应不影响O的还原和O的物质传递，因此（假设在$t=0$时所有x处，$C_O=C_O^*$并且$C_R=0$）（1.4.6）和（1.4.9）仍然适用。在稳态情况下，由（1.4.6）给出的R的生成速度，等于由于扩散〔$(m_RC_R(x=0)$；见（1.4.8)〕和反应〔$\mu kC_R(x=0)$〕所消耗的R的速度，所以

$$\frac{i}{nFA}=m_O[C_O^*-C_O(x=0)]=m_RC_R(x=0)+\mu kC_R(x=0)$$

(1.5.17)

式中μ是所谓的反应层厚度（厘米），它类似于上面讨论过的$\delta^{(8)}$。假设反应层内所有的R分子都参加反应。应注意，μk乘积具有所要求的cm/sec的因次，μ可认为是一个可调整的参数（类似m_O）。因此，从式（1.5.17）得

$$C_O(x=0)=\frac{i_l-i}{nFAm_O} \qquad (1.5.18)$$

$$C_R(x=0)=\frac{i}{nFA(m_R-\mu k)} \qquad (1.5.19)$$

将这些值代入（1.5.13）的能斯特方程式，得

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_R+\mu k}{m_O}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l-i}{i}\right) \quad (1.5.20)$$

或

$$E=E'_{1/2}+\frac{0.059}{n}\log\left(\frac{i_l-i}{i}\right)\text{（在25℃下）} \quad (1.5.21)$$

式中

$$E'_{1/2}=E^{0'}+\frac{0.059}{n}\log\left(\frac{m_R+\mu k}{m_O}\right) \qquad (1.5.22)$$

或

$$E'_{1/2}=E_{1/2}+\frac{0.059}{n}\log\left(1+\frac{\mu k}{m_R}\right) \quad (1.5.23)$$

式中$E_{1/2}$是未受动力学干扰的反应的半波电势。可以研究两种极限的情况：(a)当$\mu k/m_R \ll 1$即$\mu k \ll m_R$时，后续反应(1.5.14)的速度与R离开电极表面的物质传递速度相比可以忽略，可得出未受干扰的$i-E$曲线；(b)当$\mu k/m_R \gg 1$时，于是

$$E'_{1/2}=E_{1/2}+\frac{0.059}{n}\log\frac{\mu k}{m_R} \quad (1.5.24)$$

在此情况下，后续反应的作用是使还原波向正方向移动而形状不变。对于旋转圆盘电极，$m_R=0.62D_R^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$，(1.5.24)式就变成〔假设$\mu \neq f(\omega)$〕

$$E'_{1/2}=E_{1/2}+\frac{0.059}{n}\log\frac{\mu k}{0.62D_R^{2/3}\nu^{-1/6}}-\frac{0.059}{2n}\log\omega$$

(1.5.25)

因此，提高转速ω，将使波向负方向移动(对于未受干扰的波来说)；转速变化十倍，移动$0.03/n$ V（图1.5.1）。对于与电荷传递反应相耦联的其它化学反应，也可以给出类似的处理方法[9]。这种方法

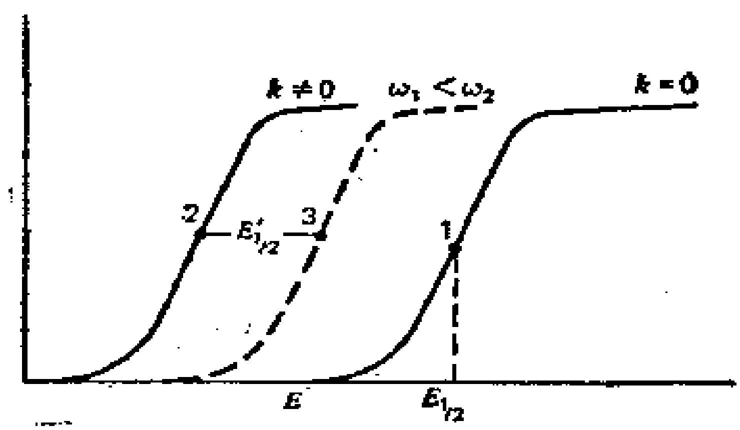


图 1.5.1 在旋转圆盘电极上，不可逆后续均相化学反应对能斯特$i-E$曲线的影响。(1)未受干扰的曲线。(2)和(3)在两种旋转速度下，具有后续反应的曲线

常常用于 $i-E$ 曲线的定性或半定量的描述中。然而，应当注意，除非在特殊情况下能够给出 m_R 和 μ 的明显的表示式，否则，准确的 k 值是不能测定的。耦联有均相化学反应的电极反应的严格处理方法，将在第十一章中讨论。

1.6 电化学的文献

现在，我们着手详细而严格的讨论电极反应的基本原理及用以研究它们的方法。首先，我们把普通的专著和综述性丛书编成目录，这些书中许多专题都写的很深入。这个目录并不是包览一切，只是代表电化学学科方面最新的英文资料。在这里也可以找到老的参考文献。特殊专题（如极谱）方面的专著论文及综论，编在相应的各章中。我们还编入了与电化学方法有关的一些定期出版的杂志。

1.6.1 书与专著

(a) 普通电化学

Albery, W. J., "Electrode Kinetics," Clarendon Press, Oxford, 1975.（一本短而易读的电化学导论，着重动力学概念。）

Bockris, J. O'M., and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Plenum Press, New York, 1970 (2 vols.).（电化学基础及应用的广泛叙述；是原理而不是方法论。）

Conway, B. E., "Theory and Principles of Electrode Processes," Ronald Press, New York, 1965.（动力学，反应物和中间体的吸附。）

Eyring, H., D. Henderson, and W. Jost, Eds., "Physical Chemistry, An Advanced Treatise," Vols. IXA and IXB (*Electrochemistry*) Academic Press, New York, 1970.（物理原理和概念。）

Koryta, J., J. Dvořak, and V. Bohačková, "Electrochemistry," Methuen & Company, London, 1966.（着重电解质

溶液过程，且包括异相电化学体系的一些好的章节。）

MacInnes, D. A.,"The Principles of Electrochemistry," Dover Publications, Inc., New York, 1961 (Corrected version of 1947 edition).（"经典"电化学方面一本很有用的普及本，诸如热力学，活度，电导，电势法，介电常数，电动现象。）

Newman, J. S., "Electrochemical Systems," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972.（着重于电化学工程的原理，尤其是与物质传递过程有关的。）

Vetter, K. J., "Electrochemical Kinetics," Academic Press, New York, 1967.（电极反应动力学理论及实验的详细纲要，包括许多实验体系，腐蚀和钝化等的讨论。）

（b）电化学方法论

Adams, R. N., "Electrochemistry at Solid Electrodes," Marcel Dekker, New York, 1969.（一本有许多例子和实验细节的很易读的论著。）

Charlot, G., J. Badoz-Lambling, and B. Tremillon, "Electrochemical Reactions," Elsevier, Amsterdam, 1962.（对于电流-电势曲线的解释进行了完整论述的电分析化学。）

Damaskin, B. B., "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions," McGraw Hill, New York, 1967.（一本对于许多现代电化学技术清晰而简明论述的小册子。）

Delahay, P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Interscience, New York, 1954.（对1954年之前伏安法作最好的评述，这本书对现代电分析化学的发展有重大的影响。）

Galus, Z., "Fundamentals of Electrochemical Analysis," Ellis Harwood, Ltd., Chichester, 1976.（对伏安法和耦联的化学反应做了极好的处理，并附有许多参考文献。）

Gileadi, E., E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner,"Interfacial Electrochemistry——An Experimental Approach,"Add

ison-Wesley, Reading, Mass., 1975. (描述许多有用实验的 实验室手册。)

Kolthoff, I. M., and P. J. Elving, Eds., "Treatise on Analytical Chemistry," Interscience, New York, 1963, Part I, Vol. 4. (一些章节是不同作者用不同方法编撰的，其中由 C. N. Reilley和R. W. Murray编写的还作为小册子单独 出 版，书 名 为 "电化学分析原理" 它是这方面一本好的入门书。)

Lingane, J. J., "Electroanalytical Chemistry,"2nd Ed., Interscience, New York, 1958. (是这方面的一本极好的入门书，特别是整体电解和库仑法；当然，所描述的仪器目前是过时的。)

Macdonald, D. D., "Transient Techniques in Electrochemistry," Plenum Press, New York, 1977.(详细论述 电化学技术的数学，并附有许多参考文献。)

Purdy, W. C., "Electroanalytical Methods in Biochemistry," McGraw-Hill, New York, 1965. (着重于生物 化学方面的简明论述。)

Sawyer, D. T., and J. L. Roberts, Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists," Wiley-Interscience, New York, 1974. (关于电池，仪器，电极和方法方面的广泛 的 实 验的详细叙述。)

(c) 叙述性的电化学

Baizer, M. M., "Organic Electrochemistry," Marcel Dekker, New York, 1973. (基本概念，合成和机理；包括该领 域 内其它文献的极好书目。)

Bard, A.J., and H. Lund, Eds., "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, New York 1973—80, Vols. 1—14. (深刻综述了电极电势，速度常 数，以及叙述性的和应用性的无机和有机化合物电化学。)

Dryhurst, G., "Electrochemistry of Biological Molecules," Academic, New York, 1977. (嘌呤，嘧啶，黄素，吡咯，卟

啉，以及生物化学中有意义的类似分子的氧化及还原过程的综述。）

Fry, A. J., "Synthetic Organic Electrochemistry," Harper & Row, New York, 1972.（合成中实用的电极过程的技术，应用，分类。）

Mann, C. K., and K. K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems," Marcel Dekker, New York, 1970.（对一些反应加以详尽的论述，附有许多伏安电势的表格。）

Rifi, M. R., and F. H. Covitz, "Introduction to Organic Electrochemistry," Marcel Dekker, New York, 1974.（基本原理和反应；对象是对电化学方法有兴趣的合成化学工作者。）

（d）电化学数据汇编

Conway, B. E., "Electrochemical Data," Elsevier, Amsterdam, 1952.

Janz, G. J., and R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook," Academic Press, New York, 1972(2 volumes.)

Meites, L., and P. Zuman, "Electrochemical Data," Wiley, New York, 1974.

Parsons, R., "Handbook of ElectrochemicalData," Butterworths, London, 1959.

1.6.2 综述性丛书

有五种广泛论述电化学及其有关方面的综述性丛书。每年或几年出版几卷，所包含的章节均由具体学科领域内权威所写❶。

Bard, A. J., Ed., "Electroanalytical Chemistry," Marcel Dekker, New York.（从1966年起已出11卷）

❶ 下面列出的头三本丛书中的论文，在本书中以及经常在别的文献中引用。在杂志的文献中使用的缩写分别为 *Electroanal Chem.*, *Mod. Asp. Electrochem.*, 以及 *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 注意不要把第一种与 *J. Electroanal. Chem.* 混淆。

Bockris, J. O'M., and B. E. Conway, Eds., "Modern Aspects of Electrochemistry," Plenum, New York. (从1954年起已出12卷)

Delahay, P., and C. W. Tobias (from Vol. 10, H. Gerischer and C. W. Tobias), Eds., "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,"Wiley, New York. (从1961年起已出11卷)

专家定期报告"Electrochemistry," G. J. Hills(Vols. 1-3) and H. R. Thirsk(from Vol. 4), Senior Reporters, The Chemical Society, London. (从1971年起已出6卷)

Yeager, E., and A. J. Salkind, Eds., "Techniques of Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York. (从1972年起已出3卷)

电化学专题的评述也常出现在下列出版物中:

Accounts of Chemical Research, The American Chemical Society, Washington.

Analytical Chemistry (Annual Reviews), The American Chemical Society, Washington.

Annual Reviews of Physical Chemistry, Annual Reviews, Inc., Palo Alto, Calif, 从1950年起。

Chemical Reviews, The Americal Chemical Society, Washington, D. C.

1.6.3 期　刊

下列期刊专门用于电化学:

Electrochimica Acta

Electrokhimiya (Soviet Electrochemistry)

Journal of Applied Electrochemistry

Journal of Electroanalytical Chemistry

Journal of the Electrochemical Society

〔还有*Journal of the Electrochemical Society of India, Journal of the Electrochemical Society of Japan, Journal of the Polarographic Society, Review of Polarography*(Polarographic Society of Japan)〕.

电化学方面的文章也常常出现在许多普通期刊中，这些期刊包括：

Papers of electrochemical interest also appear from time to time in many general journals including *Analyst, Anal. Chem., Anal. Chim. Acta, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Bioelectrochem. Bioenerg., Bull. Chem. Soc. Japan, Chem. Letters, Coll. Czechoslov. Chem. Communs., Inorg. Chem., J. Am. Chem. Soc., J. Chem. Soc., J. Chem. Soc. (Faraday Trans.), J. Org. Chem., J. Phys. Chem., Nouv. J. Chim., Talanta,* and *Z. Physik. Chem.*

1.7 参考文献

1. R. Guidelli, *Electroanal. Chem.*, 5, 149 (1971).
2. R. Piontelli and G. Bianchi, *Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinetic* (CITCE), 2nd meeting, 1951, pp. 79–394; R. Aletti et al., CITCE, 3rd meeting, 1952, pp. 30–43; R. Piontelli, G. Bianchi, and R. Aletti, *Z. Elektrochem.*, 56, 86 (1952).
3. S. Barnartt, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 102 (1961).
4. L. Nemec, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 166 (1964).
5. See, for example, J. Jordan, *Anal. Chem.*, 27, 1708 (1955).
6. A. Demortier and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3495 (1973).
7. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954, pp. 278–281.
8. *Ibid.*, p. 92, *et seq.*
9. See, for example, G. J. Hoytink, J. VanSchooten, E. DeBoer, and W. Aalbersberg, *Rec. Trav. Chim.*, 73, 355 (1954), for an application of this type of method to the study of reactions coupled to the reduction of aromatic hydrocarbons.

1.8 习　　题

1.1 讨论下述的电极/溶液界面，并写出当电势移动时，首先发生的电极反

应的方程式：(1)电势从平衡电势向负移动；(2)向正方向移动。在每一反应后面，写出该反应相对于SCE的近似的电势（假设反应是可逆的）。

(a) $Pt/Cu^{2+}(0.01M)$，$Cd^{2+}(0.01M)$，$H_2SO_4(1M)$

(b) $Pt/Sn^{2+}(0.01M)$，$Sn^{4+}(0.01M)$，$HCl(1M)$

(c) $Hg/Cd^{2+}(0.01M)$，$Zn^{2+}(0.01M)$，$HCl(1M)$

1.2 对于一个旋转圆盘电极，应用稳态物质传递控制电极反应的处理，物质传递系数m_o由下式给出

$$m_o = 0.62 D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$$

D_o是扩散系数（cm/sec），ω是圆盘的角速度(sec^{-1})($\omega = 2\pi f$，f是以每秒转数表示的旋转频率)，ν是动力粘度($\nu = \eta/d$，η=粘度，d=密度；水溶液的$\nu \sim 0.010cm^2/sec$)。使用$0.30cm^2$的旋转圆盘电极，在$1MH_2SO_4$中使$0.010MFe^{3+}$还原为Fe^{2+}。已知Fe^{3+}的D_o为$5.2 \times 10^{-6}cm^2/sec$，计算圆盘旋转速度为10r/sec时还原的极限电流。(在计算过程中，计入变量的单位并在答案中给出电流的单位)。

1.3 一种溶液体积为$50cm^3$，在$1MHCl$中含有$2.0 \times 10^{-3}MFe^{3+}$和$1.0 \times 10^{-3}M$ Sn^{4+}。此溶液用$0.30cm^2$的旋转铂圆盘电极做伏安法试验。在所使用的旋转速度下，Fe^{3+}和Sn^{4+}的物质传递系数m_o为$10^{-2}cm/sec$(a)在这些条件下计算，Fe^{3+}还原的极限电流。(b)在上述条件下，使电势从+1.30～－0.40V时做电流—电势扫描(相对于NHE)。做一个标记有准确数量的i—E曲线的草图。假设在扫描时Fe^{3+}和Sn^{4+}的本体浓度不变，并假设所有电极反应均为能斯特反应。

1.4 25℃下$0.1MKCl$溶液的电导是$0.013\Omega^{-1}cm^{-1}$。(a)计算面积为$0.1cm^2$，相距3cm的两平行的平板铂电极之间溶液的电阻。(b)在$0.1MKCl$溶液中，把带有一个鲁金毛细管的参比电极，放置在距平板铂工作电极($A = 0.1cm^2$)如下的距离：0.05，0.1，1.0cm，问每种情况下R_u是多少？(c)对于相同面积的球形工作电极重新计算(b)。[在(b)和(c)中假设使用了很大的辅助电极。]

1.5 一个电极，面积为$0.1cm^2$，且$C_d = 20\mu F/cm^2$，在R_s为1，10，100Ω下施加一个电势阶跃。问在每种情况下，时间常数是多少？双电层充电完成95%时所需的时间是多少？

1.6 习题1.5中的电极，当以0.02，1，20V/sec进行线性扫描时，流过的非法拉第电流是多少？(忽略任何的瞬态值)

1.7 设能斯特半反应为

$$A^{3+} + 2e \rightleftharpoons A^{+} \quad E^{0'}_{A^{3+}/A^{+}} = -0.500\text{V}(\text{相对于NHE})$$

25℃下，含有2.00mM A^{3+}和1.00mM A^{+}的溶液，在惰性电解液过量时i—E曲线表示出$i_{l,c} = 4.00\mu$A，$i_{l,a} = -2.40\mu$A。求(a)$E_{1/2}$是多少（伏，相对于NHE)？(b)绘出该体系预期的i—E曲线的草图。(c)画出该体系的"对数曲线"草图（见图1.4.2b)。

1.8 讨论1.7的体系，把络合剂L^-加入其中，络合剂L^-同A^{3+}按如下反应

$$A^{3+} + 4L^- \rightleftharpoons AL_4^- \qquad K = 10^{15}M^{-4}$$

在25℃下，对于只含有2.0mM A^{3+}和0.1M L^-具有过剩惰性电解质存在的溶液中，回答习题1.7的(a)，(b)和(c)。(假设A^{3+}和AL_4^-的m_O相同)。

1.9 在1.4.2节的条件下，对于初始只存在R，其浓度为C^*_R(即$C^*_O = 0$)，而且O与R均为可溶性物质的体系，推导电流-电势的关系式，并绘出预期的i-E曲线。

1.10 假设面积为1cm²的汞池，浸入0.1M的高氯酸钠溶液中。问电势改变1mV需要多少电量？电解液浓度变为$10^{-3}M$有多大影响？为什么？

第二章 电势和电池热力学

在第一章里，我们曾试图获得把电势作为一个电化学变量方面的感性认识。在本章，我们将更详细地研究该变量的物理意义。我们的目的是要了解电势差是怎样产生的，以及由此能得到些什么样的化学信息。首先，这些问题可通过热力学来解决。这种研究将会表明，电势差与电化学体系中所发生过程的自由能变化有关。这一发现为通过电化学测量由实验来测定各种化学数据开辟了道路。在本章末了，我们将研究产生电势差的机理。上述研究在我们开始探讨一些有效控制电化学体系中的电势的实验时，将是特别有用的。

2.1 电化学热力学基础

2.1.1 可 逆 性

因为热力学只能严格地适用于平衡体系，所以，用热力学研究一些真实过程时，可逆性这个概念是很重要的。归根结底，平衡的概念包括这样一个观念，就是一个过程能够从平衡位置向两个相反方向中的任一个方向移动。因而，形容词可逆的是其本质。遗憾的是在电化学文献中，它的含义受到一些歪曲，所以，现在我们有必要把有关可逆性的三种含义区分开。

（a）化学可逆性 研究一下图 1.1.1b 所示的电化学电池：

$$Pt/H_2/H^+,Cl^-/AgCl/Ag \qquad (2.1.1)$$

当所有这些物质都处于标准状态时，用实验测得银丝和铂丝之间的电势差是0.222V。而且，铂丝是负极，当把两个电极短接时，发生下列反应：

$$H_2 + 2AgCl \longrightarrow 2Ag + 2H^+ + 2Cl^- \qquad (2.1.2)$$

如果用电池组的输出端和它对接来抵消这个电池的电压，即有一个

反向电流流过电池，那么，新的电池反应是：

$$2Ag + 2H^+ + 2Cl^- \longrightarrow H_2 - 2AgCl \qquad (2.1.3)$$

电池电流反向仅仅使电池的反应反向，并没有发生新的反应，因此，我们把这种电池称为化学可逆的。

另一种体系，如

$$Zn/H^+, SO_4^{2-}/Pt \qquad (2.1.4)$$

在化学上就不是可逆的。相对于铂而言，锌电极是负极。放电时，在锌极上发生的反应是：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (2.1.5)$$

在铂电极上析出氢：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad (2.1.6)$$

这样，净的电池反应是[1]

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow H_2 + Zn^{2+} \qquad (2.1.7)$$

当外加一个比电池电压大的反向电压时，就有反向电流流过电池，但观察到的反应是：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \text{（在锌电极上）} \qquad (2.1.8)$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \text{（在铂电极上）} \qquad (2.1.9)$$

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 \text{（净反应）} \qquad (2.1.10)$$

电流反向时，我们得到不同的电极反应和不同的净过程，因此，这种电池是化学不可逆的。

（b）热力学可逆性　当对一个过程施加一个无穷小的反向推动力时，就能使得过程反向进行，这种过程在热力学上是可逆的。显然，体系在任何时候只有受到一个无穷小的推动力，才可能发生热力学可逆过程，因此，体系必须本质上总是处于平衡状态。所以，在体系两个状态之间可逆途径是一系列连续的平衡状态构成的。通过这样的途径将需要无限长的时间。

要注意的是，化学不可逆电池不可能具有热力学意义上的可逆行为。而化学可逆电池则可以是，也可以不是以近于热力学上可逆

---

[1] 在外电路中没有电子流过也会发生这种净反应，因为溶液中的H^+将会侵蚀锌。如果溶液是稀酸，那么，这种偶然与电化学过程完全一样的"副反应"就进行得缓慢。

性的方式进行工作。

（c）实际的可逆性　因为所有真实过程都有一定的速度，所以它们不可能具有严格的热力学上的可逆性。然而，实际上它们可以以这样一种方式进行，以致于在所期望的某一准确度下，一些热力学方程式可以适用。在这种情况下，可以称这些过程为可逆过程。实际可逆性这个术语并不是绝对的，它包含着观察者对该过程的态度和期望。

把一个重物从弹簧秤上取下就是一个很好的比拟。要严格可逆地进行这个过程就要求连续的平衡，因此，如下的热力学方程式总是适用的，

$$kx = mg \qquad (2.1.11)$$

式中 k 是力的常数，x 是当施加质量为 m 的重物时弹簧被拉长的距离，g 是地球的重力加速度。在可逆过程中，弹簧始终没有受到一种使它收缩的距离大于无限小的推力。

现在，如果简单地一下子取下所有的重物而使它达到同一个终态，那么，此时过程将严重地失去平衡，是很不可逆的，方程式（2.1.11）是决不适用的。

如果选择的是可以一小块一小块地取下重物，如果有足够多个小块，那么，热力学关系式（2.1.11）将开始在绝大部分时间内是适用的。事实上，我们不可能把这真实（但有点不可逆）的过程和严格的可逆过程区分开。这样，把这种真实的变化做为实际可逆的是合理的。

在电化学上，常常依靠能斯特方程

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{O}]}{[\mathrm{R}]} \qquad (2.1.12)$$

来提供电极电势 E 与参加电极过程各物质浓度间的关系。

$$\mathrm{O} + ne \rightleftharpoons \mathrm{R} \qquad (2.1.13)$$

如果一个电极体系遵循能斯特方程式或从能斯特方程所导出的方程式，通常就说这种电极反应是可逆反应（或能斯特反应）。

一个过程是否表现为可逆，这取决于我们觉察不平衡迹象的能

力，而这种能力又取决于可能测量的时间范围，我们所研究的过程的推动力的变化速率和体系能够再建立平衡的速度。如果对体系的干扰非常小，或与测量时间相比，该体系能够很快地达到平衡状态，热力学关系式就可以适用。对于一个给定体系而言，可以在一个实验中表现为可逆的，在另一个实验中表现为不可逆的，如果实验条件的范围比较宽，甚至在相同的实验型式中，有时可逆，有时不可逆。这个问题，在全书中将会经常遇到。

2.1.2 可逆性和吉布斯（Gibbs）自由能

讨论一下反应$Zn + 2AgCl \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag + 2Cl^-$进行的三种不同方法[1]：

（a）假设在25℃和恒定大气压的量热器中，将锌和氯化银直接混合，再假设反应的程度非常小，以致于在实验过程中所有物质的活度都保持不变。当所有物质都处于它们的标准状态时，测得所释放出的热量是233kJ/mol参加反应的锌，因此，$\Delta H^0 = -233$kJ❶

（b）假设现在我们安装一个如图1.1.1a所示的电池，即：

$$Zn/Zn^{2+}(a=1),Cl^-(a=1)/AgCl/Ag \qquad (2.1.14)$$

并通过一个电阻R使其放电。再假设反应的程度小到足以保持所有物质的活度完全不变，在放电时，电阻和电池放出热量，将整个装置安放在量热器中，我们就能够测得总热量的变化。我们可以得到每摩尔锌所放出的热量233kJ，它与电阻R无关，即$\Delta H^0 = -233$kJ，与电池的放电速度无关。

（c）现在，让我们把电池和电阻分放在两个量热器中重复做这个实验。假设连接电池和电阻的导线没有电阻，并且它在量热器间不传导热量。如果我们用Q_C表示电池吸收的热量，用$-Q_R$表示在电阻上释放出的热量，我们会发现每摩尔锌反应时放出的热量为$Q_C + Q_R = -233$kJ，这个值与电阻R无关。然而，这些数量之间的分配与电池的放电速度有关。当电阻R增大时，$|Q_C|$减小，而$|Q_R|$

❶ 我们采用热力学的惯例，即吸热取正值。

增大。当R等于无穷大的极限情况下，Q_C接近于$-43kJ$（每摩尔锌），Q_R趋近于$-190kJ$。

在这个例子里，能量$-Q_R$以热的形式释放出来，然而它是以电能的形式被得到的，它还可以转变成光能或机械能。可是，Q_C则是以热的形式出现的能量变化。因为通过$R\to\infty$进行放电相当于一个热力学可逆过程，所以，在经过可逆的途径中所必须吸收的热量Q_{rev}就和$\lim\limits_{R\to\infty}Q_C$一样。由于$\Delta S=Q_{rev}/T$[3]，对于我们所举的这个例子，所有的物质都处在它们的标准状态，

$$T\Delta S^0=\lim_{R\to\infty}Q_C=-43kJ \tag{2.1.15}$$

因为$\Delta G^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$，

所以
$$\Delta G^0=-190kJ=\lim_{R\to\infty}Q_R \tag{2.1.16}$$

要注意的是，我们现在已把$-\Delta G$和由电池中所获得的最大净功等同起来。净功定义为除PV功之外的功[2]。对于任何一个有限的R值，$|Q_R|$比极限值小。还应该注意，当电池放电时，它可能吸收或放出热量。在前一种情况下，$|\Delta G^0|>|\Delta H^0|$。

2.1.3 自由能和电池电动势

从上一节所述我们知道，如果使电化学电池（2.1.14）通过一个无穷大的负载电阻放电，这种放电过程就是可逆的。因此，电势差总是平衡（开路）值。因为我们假设反应的程度小到足以保持所有物质的活度都不变，所以电势也应保持不变。于是，在电阻R上所释放的能量可由下面的式子求出：

$$|\Delta G|=\text{通过的电量}\times\text{可逆电势差} \tag{2.1.17}$$

$$|\Delta G|=nF|E| \tag{2.1.18}$$

式中n是参加反应的每个锌原子放出的电子数，F是1摩尔电子的电量，约等于96500库仑（C）。然而，我们知道，自由能变化是有符号的，它涉及电池的净反应的方向，我们可以通过改变电池反应的方向来改变自由能变化的符号。另一方面，改变反应方向只需要总的电池电势有一个无穷小的变化即可，因此，E值完全是恒定的，并且与（可逆）变化方向无关。这里，我们遇到了一个难题，

即我们要把对方向敏感的量(ΔG)与对方向不敏感的可测得的量(E)联系起来。这种愿望几乎是造成所有符号习惯上的混乱的根源。

如果我们对电化学体系的热力学方面感兴趣就得设想出一个称为电池反应电动势的热力学参量来合理地解决这个难题。要注意的是，这个量由电池反应所定（而不是实际的电池），所以，它是有方向性的。要实现这种设想，就得把一个给定的化学反应和每个电池表达式结合起来看。对于（2.1.14）式所表达的电池反应是：

$$Zn + 2AgCl \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag + 2Cl^- \qquad (2.1.19)$$

在所涉及的这个电池反应中，右边的电极相当于起还原作用，而左边的电极则相当于起氧化作用。这样，对应于（2.1.19）式的逆反应，必有一个相反的电池表达式：

$$Ag/AgCl/Cl^-(a=1),\ Zn^{2+}(a=1)/Zn \qquad (2.1.20)$$

电池反应的电动势 E_{rxn}，可定义为写在电池表达式右边的电极相对于左边电极而言的静电电势。

例如，在（2.1.14）式所表示的电池中所测得的电势差是0.985 V，锌电极为负；因此，(2.1.19）式所表示的反应电动势是+0.985 V。同样，（2.1.20）式所对应的电动势和（2.1.19）式的逆反应的电动势都是 −0.985 V。按照这个习惯，我们采用了一个对电池工作方向敏感的（定义的）热力学参量（吉布斯自由能）来设法合理地说明一个对电池反应方向不敏感的（可测得的）静电量（电池电势差）。如果我们弄清楚静电测量和热力学概念之间的形式关系[3,4]，那么，我们就可以完全避免电池电势惯用符号中常见的混乱。

因为当反应自发进行时，我们习惯规定电动势为正值，所以

$$\Delta G = -nFE_{rxn} \qquad (2.1.21)$$

当所有物质的活度都等于1时，上式即为

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{rxn} \qquad (2.1.22)$$

式中，E^0_{rxn}称为电池反应的标准电动势。既然我们已经把电池的两个电极间的电势差与自由能联系起来，那么，我们就可以从电化

学测量中推导出其它的热力学参量。例如，从ΔG的温度关系式可以得到电池反应中熵的变化：

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right), \tag{2.1.23}$$

因此

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E_{rxn}}{\partial T}\right), \tag{2.1.24}$$

以及

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF\left[T\left(\frac{\partial E_{rxn}}{\partial T}\right), - E_{rxn}\right] \tag{2.1.25}$$

反应的平衡常数由下式得出：

$$RT\ln K_{rxn} = -\Delta G^0 = nFE^0_{rxn} \tag{2.1.26}$$

要注意的是，这些关系式对于由热力学数据预测电化学特性也是很有用的。本章后面的几个习题说明了这方面的应用。在一些原始资料[5~8]中列有大量的热力学参数表。

2.1.4 半电池反应和还原电势

正如整个电池的反应包括两个独立的半电池反应一样，我们可以认为将电池电势分解成两个独立的电极电势是合理的。这个观点有实验根据——已经构思了一些电动势的半反应和半电池电势自调和的组合。

根据定义，为了确定任何导电相的绝对电势，我们必须计算将不与任何物质结合的单位正电荷从无穷远的一点移至该相内部时所需做的功。虽然从热力学的严格意义上说，是不可能测定这个量的，但若对热力学的精确性要求不那么严格的话，有时候可以从一系列非电化学测量和理论计算来估计这个量。即使我们能够确定这些绝对相电势值，它们的用处也是有限的，因为它们取决于该相所处的外加场的大小（见2.2节）。具有重大实际意义的是电极和它所处的电解质溶液之间的绝对相电势差，因为它是决定电化学平衡状态的首要因素。遗憾的是，我们还不能精确地测得这个值。从实验

上说，我们只能测得两个电子导体之间的绝对电势差。即使如此，当我们用一个有标准半电池反应的标准参比电极来标示电极电势和半电池反应电动势时，就会得到一种很有用的标度。

我们所选择的参比电极是标准氢电极

$$Pt/H_2(a=1)/H^+(a=1) \qquad (2.1.27)$$

它的电势（静电标准）在所有温度下均取为零。同样地，半电池反应的标准电动势：

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad (2.1.28)$$

在所有温度下也规定为零（热力学标准）。

因此，我们可以在与NHE❶ 构成的整个电池中，记录其半电池电势来测出它。例如，在如下体系中：

$$Pt/H_2(a=1)/H^+(a=1) /\!/ Ag^+(a=1)/Ag \qquad (2.1.29)$$

电池的电势是0.799 V，银是正极。这样，Ag/Ag^+ 偶的标准电势是 +0.799 V（相对于NHE）。而且，Ag^+还原的标准电动势也是 +0.799 V（相对于NHE），而Ag氧化的标准电动势是 −0.799 V（相对于NHE），我们也可以说Ag^+的电极电势是 +0.799 V（相对于 NHE）：

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag, E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.799V(\text{相对于NHE}) \qquad (2.1.30)$$

对于普通的体系（2.1.13），R/O电极的静电势（相对于NHE）和O的还原反应电动势总是一致的。因此，我们可以把电极电势和半电池的还原反应列出，而把静电学的和热力学的数据归并于同一表中。附录C提供的是一些常见电势的一览表。

这种表是非常有用的，因为它们的特点是把大量的化学和电学数据压缩成很小的篇幅。少数的还原电势便能够表示大量电池和电池反应的特征。因为这些还原电势确实是自由能的标志，所以它们也是计算平衡常数、络合常数和溶度积的简便方法。并且，往往可以将它们进行线性组合，求得另一个半电池反应的电化学数据。当我们浏览一下电势序表后，便可以得知某一给定的氧化还原过程能

❶ 注：NHE是一个不能制造的理想装置，然而，真实的氢电极与它很近似，它的特性可以用由外推法来确定。

否自发地进行。

2.1.5 电动势和浓度

再讨论一个普通的电池，其右边电极的半电池反应是：

$$\nu_O O + ne \rightleftharpoons \nu_R R \quad (2.1.31)$$

该电池的反应是：

$$(n/2)H_2 + \nu_O O \longrightarrow \nu_R R + nH^+ \quad (2.1.32)$$

由热力学基础[2]可得知它的自由能为：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\frac{(R)^{\nu_R}(H^+)^n}{(O)^{\nu_O}(H_2)^{n/2}} \quad (2.1.33)$$

括号内的数表示活度。

因为$\Delta G = -nFE$，以及$\Delta G^0 = -nFE^0$

所以

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(R)^{\nu_R}(H^+)^n}{(O)^{\nu_O}(H_2)^{n/2}} \quad (2.1.34)$$

但是，因为$(H^+) = (H_2) = 1$

所以

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(O)^{\nu_O}}{(R)^{\nu_R}} \quad (2.1.35)$$

这个关系式就是能斯特方程式。它给出了O/R电极的电势（相对于NHE）随物质O和R活度的变化。此外，能斯特方程式还规定了反应（2.1.31）电动势对浓度依赖关系。

显而易见，任何电池反应的电动势用两个半电池反应的还原电势表示时，则得到：

$$E_{rxn} = E_{right} - E_{left} \quad (2.1.36)$$

式中，E_{right}和E_{left}可参看电池简图并可由适当的能斯特方程式求得。E_{rxn}就是电池的电势值。

2.1.6 形式电势

在计算半电池电势时涉及到活度，这常常是很麻烦的问题，因

为活度系数差不多总是未知的。避免这个麻烦的一个方法是引出形式电势$E^{0'}$。在如下条件下，这个量是所测得的半电池电势（相对于NHE)：（a）物质O和物质R的浓度之比$[O]^{\nu_O}/[R]^{\nu_R}$等于1，（b）其它给定的物质，例如介质中的其它组分的浓度为一定值。这样，形式电势至少包含标准电势和某些活度系数γ_i，例如讨论下面的反应：

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \tag{2.1.37}$$

其能斯特关系式就是

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]} \tag{2.1.38}$$

即

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \tag{2.1.39}$$

式中

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}} \tag{2.1.40}$$

由于离子强度对活度系数有影响，所以$E^{0'}$随介质的不同而变化。我们可以在文献中找到所列出的这个偶在$1M$ $HClO_4$，$0.1M$ $HClO_4$，$1M$ HNO_3，$1M$ HCl，$1M$ H_2SO_4等中的$E^{0'}$值。

实际上，$E^{0'}$也往往包含与络合有关的因素，如Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)偶在HCl和H_2SO_4溶液中的情况事实上就是如此。在这些介质中，两种铁离子都能形成络合物，因此，(2.1.37)式并不能精确地描述这个半电池反应。然而，用经验的形式电势值可以回避有关络合物竞争平衡的全面叙述。在这种情况下，$E^{0'}$也将包含有关的平衡常数项和在平衡中涉及到的某些物质的浓度。

2.1.7 参比电极

为了在水溶液及非水溶剂中进行各种电化学研究，除了NHE和SCE外，还研制出许多参比电极。一些作者对这方面的问题进行了广泛的讨论[9-11]。

通常，选择参比电极应根据实验的要求。例如，体系

$$Ag/AgCl/KCl\text{（饱和水溶液）} \qquad (2.1.41)$$

的电势温度系数比SCE小，并且可以做得更紧凑些。当实验体系中不允许有氯化物存在时，可以采用硫酸亚汞电极：

$$Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4\text{（饱和水溶液）} \qquad (2.1.42)$$

采用非水溶剂，会涉及到水从水溶液参比电极中泄漏出的问题，因此象以下的体系

$$Ag/Ag^+(0.01M,\text{在}CH_3CN\text{中}) \qquad (2.1.43)$$

更好些。

在实验论文中差不多总是给出相对于NHE或SCE参比电极的电势值。因此，可以很方便地进行标度的换算。图2.1.1是SCE和NHE标度之间关系的示意图。书末有最常见的参比电极电势表。

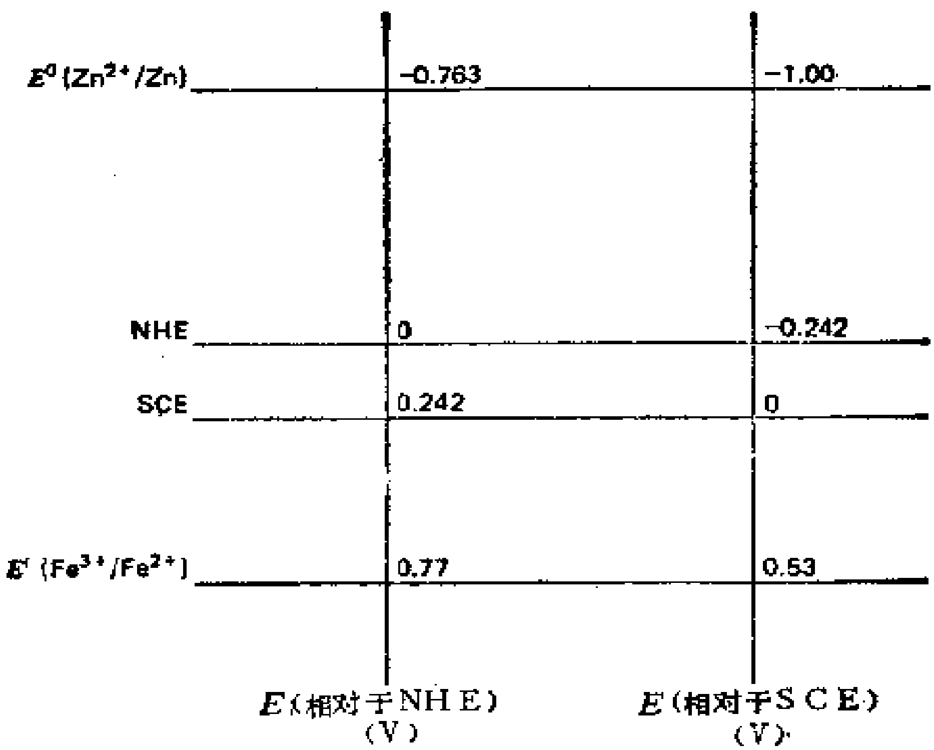


图 2.1.1 相对于参比电极NHE和SCE的电势

2.2 界面电势差详述

2.2.1 相电势物理学

在上节阐述热力学观点时，我们对于跨越某些相界所观测到的电势差，并不要求提出机理上的根据。然而，如果没有机理模型的话，那么在化学上就难以思考问题，并且我们弄清它，会有助于研究产生这些界面差的相间相互作用种类。

首先，我们需要讨论两个更重要的问题：（1）我们是否能够设想在同一相中的电势都一样？（2）如果是这样的话，电势值的大小又取决于何种因素？我们当然可以论及某一相中任一特定点上的电势。某一点的电势$\phi(x,y,z)$定义为：当不存在物质间的相互作用时，将单位正电荷从无穷远移至该点（x，y，z）时所需要的功。由静电学我们确信$\phi(x,y,z)$与实验电荷所经过的路径无关[12]。所做的功用来克服库仑场的作用。因此，我们能够把电势普遍表示成：

$$\phi(x,y,z)=\int_{\infty}^{x,y,z}-\mathscr{E}\cdot d\mathbf{l} \qquad (2.2.1)$$

式中$\mathscr{E}$是电场强度矢量（在任一点上作用于单位电荷上的力），$d\mathbf{l}$是电荷运动方向上和运动轨迹相切的无限小的长度元。在到（x，y，z）点的任何途径上进行积分。那么，在点（x'，y'，z'）和点（x，y，z）之间的电势差是

$$\phi(x',y',z')-\phi(x,y,z)=\int_{x,y,z}^{x',y',z'}-\mathscr{E}\cdot d\mathbf{l} \qquad (2.2.2)$$

在一般情况下，两个点之间任一处的电场都不等于零，在电荷运动轨迹上积分也不等于零，因此，一般存在着某一电势差。

然而，导电相具有某些很重要的特殊特性，这样一种相，如金属、半导体、或电解质溶液都具有流动的电荷载体。当没有电流流过导电相（即没有电荷载体的净运动）时，在整个相内部所有点上的电场必然等于零。如果不等于零，电荷载体必定要运动，以便消

除此电场。从方程式（2.2.2）我们可以看到，在这些条件下，相内任意两点之间的电势差也必然为零。这样，整个相是一个等电势体，我们用 ϕ 来表示它的电势，ϕ 被称为该相的内电势（或伽伐尼电势）。

怎样确定内电势呢？相本身所带的过剩电荷是一个很重要的因素，这是因为一个试验电荷必须克服其库仑场而做功。电势的其它成分应是来自试样外部的荷电体所发出的各种各样的场。只要整个体系的电荷分布是不变的，相电势就能保持不变，但是相电势将随着相的内部电荷或外部电荷分布的改变而变化。这样，我们得出的第一个论点是：相之间的相互化学作用所产生的电势差是基于某一类电荷的分离。

一个使人感兴趣的问题是关于导电相上任何过剩电荷的位置问题。初等静电学中的高斯（Gauss）定律对解决这一问题是很有用的[13]。高斯定律指出：如果我们用一个假想的表面（即一个高斯面）包围一个体积，我们可以得知在表面内的净电荷 q 可由沿该表面对电场积分求得：

$$q = \varepsilon_0 \oint \mathscr{E} \cdot d\mathbf{S} \tag{2.2.3}$$

式中 ε_0 是一个比例常数❶，$d\mathbf{S}$ 是垂直于表面向外的一个无穷小的矢量。现在，我们来讨论位于导体内的一个高斯面，而导体的内部是均匀的（即实心导体或有内相的导体）。如果没有电流流过，那么在这个面上所有点 $\mathscr{E}$ 值都等于零，因此，在这个界面以内的净电荷为零。图2.2.1描述了这一情况。这个结论适用于任何高斯面，甚至也适用于相界面内。这样，我们必然得出过剩电荷实际上存在于表面上的结论❷。

---

❶ 参数 ε_0 称为真空介电常数，其值为 $8.85418\times10^{-12} C^2N^{-1}m^{-2}$，为了充分说明本书中所采用的静电学上的习惯，可参看第12.3.1节的脚注。

❷ 这个表面层可以有一定厚度。临界尺寸就是相对于本体载流子浓度过剩的电荷的尺寸。如果这个电荷必须由一个有限的体积中引出载流子来建立的话，则热过程将会妨碍过剩电荷在这个表面上紧密积聚。那么，这个荷电区由于具有三维特性而被称为空间电荷区。在电解质溶液和半导体中，其厚度可以从几埃到几千埃不等。在金属中其厚度可以忽略。这方面的更详细讨论可参看第十二章。

现在开始阐明有关建立相电势方面的观点：

1. 可以通过改变导电相上的或它周围的电荷分布来影响它的电势的变化。

2. 如果相的过剩电荷发生变化，则它的电荷载体将要发生运动，结果使过剩电荷全部分布在整个相界面上。

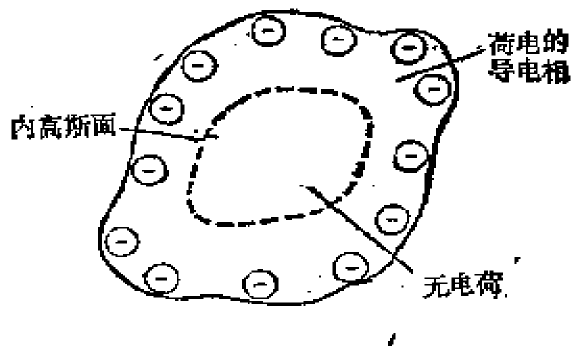


图 2.2.1 一个高斯封闭体的三维导电相（本图说明过剩电荷存在于表面上）

3. 在没有电流的条件下，表面的分布状态使相内的电场强度等于零。

4. 电势 ϕ 为常数是整个相的特征。

从电化学意义上来说，使导体电势值改变所需要的过剩电荷量往往不是很多的，例如，讨论一个半径为0.5mm的球形汞滴，如果它是悬浮在空气中或真空中[12]，要改变它的电势仅仅需要5×10^{-14}C/V左右。

2.2.2 导电相之间的相互作用

当两个导体，例如一个是金属，另一个是电解质溶液，相接触时，因为相间的库仑作用而使情况复杂化。由于一个相充电而造成它的电势的改变，同样也会引起相邻相的电势改变。这一点可以由理想化的图2.2.2来说明。该图描绘了一个带电的金属球被不带电的电解质溶液包围的情况。我们知道，金属上的电荷q^M存在于金属表面上，这些未被补偿的电荷（图中所示的负电荷）将引起电极附近的溶液里阳离子浓度的过剩。对溶液中显著的未被补偿的电荷的数量和分布，我们应如何解释呢？

现在讨论一下在图2.2.2所示的高斯面上方程式2.2.3的积分。因为在每一点上$\mathscr{E}$均为零，所以高斯封闭体内的净电荷也等于零。如果我们把高斯面正好放在金属和溶液接界面区域之外，也应得到

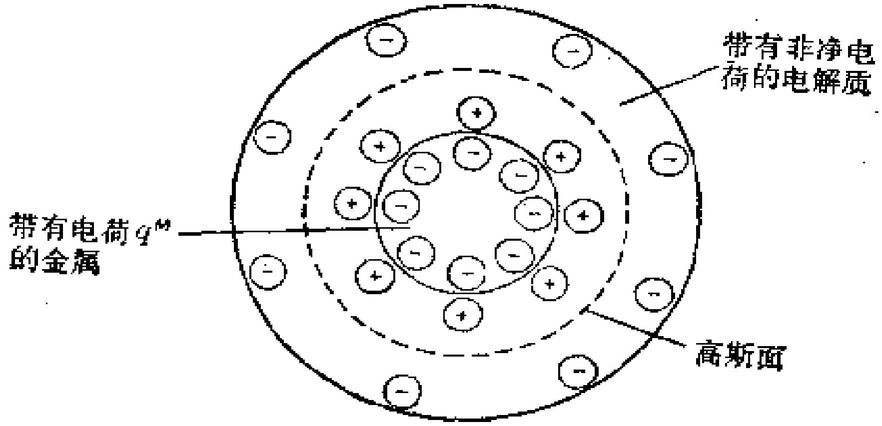


图 2.2.2　金属球和它周围的电解质溶液层之间的相互作用
高斯封闭体是一个包含金属相和一部分电解质溶液的球体

相同的结论。这样，现在我们可得知在界面上溶液一方的过剩正电荷q^S正好补偿了金属上的过剩电荷。即

$$q^S = -q^M \tag{2.2.4}$$

这一事实对处理这些界面电荷排列问题非常有用，诸如我们已经看到的双电层（见第一章和第十二章）就属此列。

另一方面，我们可以把高斯面正好移到电解质溶液的外界面内，这样，封闭体内的电荷也仍然是零，然而，这时整个体系的静电荷是q^M。因此，等于q^M的负电荷必然存在于电解质溶液的外表面上。

图2.2.3是电势与离体系中心距离的关系示意图。增加金属上的负电荷必然会降低ϕ^M，因为在外界面上过剩负电荷亦要增大，所以ϕ^S也要降低。差值$\phi^M - \phi^S$称为界面电势差，其大小取决于界面处电荷的不均衡程度和界面的物理尺寸。即取决于界面处的电荷密度（C/cm^2）。要使界面电势差产生1伏的变化，则要求电荷密度有一个相当可观的变化。对于上面所讨论的球形汞滴，如果周围是0.1M的强电解质溶液，则需要的电荷约为10^{-6} C。

这个电荷密度值比孤立的汞滴所要求的大得多。这种差别是由于任何表面电荷的库仑场受邻近电解质溶液的极化作用在很大程度上被抵消的缘故。在实际的电化学中，金属电极部分地暴露在电解

质中，部分处于绝缘。例如，我们可用一个0.1 cm²的铂圆盘电极，接在一根差不多全部密封在玻璃管中的铂导线上。研究用来改变这样一个相电势的过剩电荷的所处的位置是很有意义的。当然，电荷必须是分布在整个表面上，包括绝缘的和电化学活性的表面上。然而，我们已知道，金属与电解质溶液之间的库仑作用是很强。所以处在任何电势下的所有电荷全部分布在靠近溶液的界面处，但与电解质溶液接触的该相面积的百分比确实很小的情况除外。

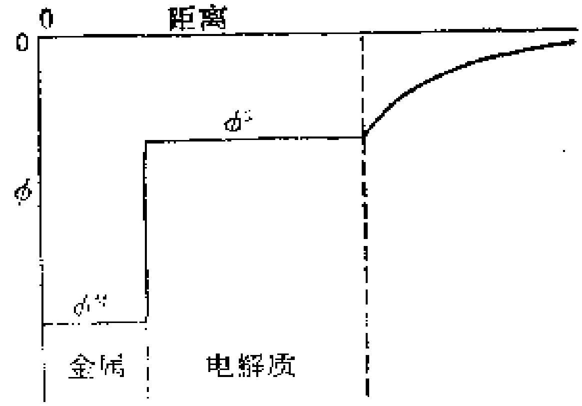


图 2.2.3　表示图2.2.2所示整个体系的电势分布图（距离由金属球的中心沿径向量度）

给一个相充电时，究竟有什么实际的机理呢？一个重要的机理是简单地用某种电源把电子注入金属或半导体中，或由此抽出。事实上，我们会发现，这个机理是我们控制电极过程动力学的基础。

此外，还有化学机理，例如我们从经验得知，一根浸入含有铁氰化物和亚铁氰化物溶液中的铂丝，其电势逐渐朝着能斯特方程式预言的平衡值的方向变化。这个过程是由于最初两相电子亲合势不同而发生的，因此，电子会从金属向溶液传递，反之，铁氰化物则被还原或亚铁氰化物被氧化。这种电荷的传递一直继续进行，直到所产生的电势变化达到平衡点为止，此时溶液相和金属相的电子亲合势相等。需要传递的电荷只是少量的，因此，溶液中的净化学效果常常是不显著的。金属要和溶液相适合、并且影响溶液的组成。

电化学中充满着带电物质，如电子或离子穿越界面的情况。这些过程通常造成电荷的净传递，从而建立起我们能观测到的平衡或稳态电势差。要更详细地讨论这个问题，必须预先了解另外一些概念（见2.3节和第三章）。

实际上，两相都没有过剩电荷也能产生界面电势差。下面讨论

与电极相接触的电解质水溶液。因为电解质溶液与金属表面相互作用（例如使金属表面润湿），与金属接触的水的偶极子通常具有某种有选择性的取向。从库仑的观点来看，这种情况相当于界面两边电荷分离。因为水的偶极子不是随着时间杂乱分布的。由于移动试验电荷使之通过界面需要做功，所以界面电势差不是零[14]❶。

2.2.3 电势差的测量

我们已经指出过，相接触的两个相的内电势差 $\Delta\phi$，对发生在两相之间界面上的电化学过程是一个最重要的因素。这种影响的一部分来自界面区的强电场。这种强电场表现在此区电势变化很大。这些电场强度可高达10^7V/cm。这么高的电场强度足以使电反应物发生形变以致改变其反应活性。并且，它们还能够影响越过界面的电荷传递动力学。另一方面，$\Delta\phi$对界面两侧带电物质的相对能量有直接的影响。这样，$\Delta\phi$控制着两相的相对电子亲合势，因此，它控制着反应的方向。

遗憾的是，$\Delta\phi$不能测得，这是因为至少要引入一个以上的界面才能试验溶液的电性质。测量电势差的装置（例如：电势差计、电压表或静电计）可以标定，其特点是它只能测得组成相同的两相间的电势差，例如大多数仪表是两个铜相接触。现在，我们讨论一下在Zn/Zn^{2+}，Cl^-界面上的$\Delta\phi$。测定$\Delta\phi$的最简便的方法是用铜连接电势测量仪表，如图2.2.4*a*所示。显然，所测得的两铜相之间的电势差在$\Delta\phi$以外还包括Zn/Cu界面电势差和Cu/电解质溶液界面电势差。我们还可以通过两相都用锌来构成电压表的办法来进一步简化测量方法（如图2.2.4*b*所示），所测得的电压值仍然包括两个独立界面电势的贡献。

至此我们便可认识到，所测得的电池电势是几个界面电势差的

---

❶ 在某些情况下，把内电势分成两部分〔一部分称为外电势（伏打电势），另一部分称为表面电势〕较为实用。外电势用ψ表示，表面电势用χ表示，这样

$$\phi=\psi+\chi$$

有关界面电势差的形成、含义、测定方法和组成部分（指外电势和表面电势）有大量详细文献，例如可参看参考文献（14～17）。



图 2.2.4 测量包含Zn/Zn^{2+}界面的电池电势的两种装置

总和。在这些电势差中，没有一项是我们能够单独求得的。例如，我们可以根据如图2.2.5所示的维特尔（Vetter）图[15]表示出如下电池的电势分布。（虽然氯化银是一个独立相，但它对电池电势E没有影响，因为实际上它不会从电解液中析出银。事实上，它甚至不必要存在，我们只需要饱和的氯化银溶液就可测出上述电池的电势。）

$$Cu/Zn/Zn^{2+}, Cl^-/AgCl/Ag/Cu' \qquad (2.2.5)$$

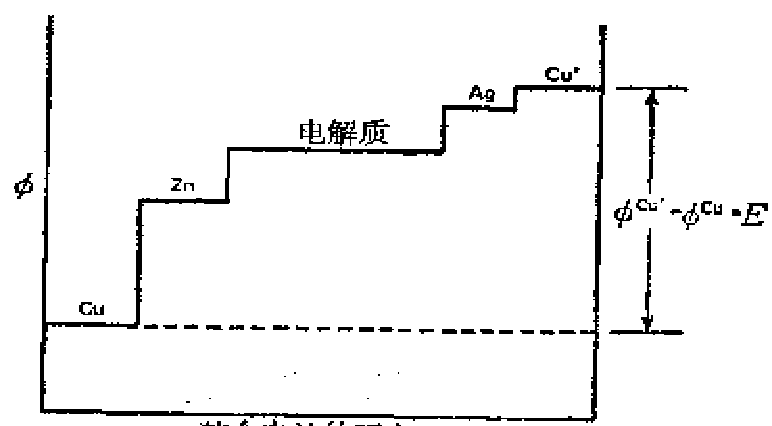


图 2.2.5 在平衡状态下通过整个电池的电势分布图

尽管情况如此错综复杂，但集中研究单一界面的电势差，例如在图2.2.5中的锌和电解质溶液之间的界面电势差仍然是可能的。如果我们能够使电池里的所有其它接界处的界面电势保持不变的话，那么，E的任何变化势必完全归因于锌/电解质溶液界面处$\Delta\phi$的变化。要保持其它接界处的电势差不变并不那么困难，因为金

属-金属接界处永远保持恒定，可不去管它，如果参加半电池反应的反应物活度固定的话，则银/电解质溶液的接界也就固定了。如果我们领悟了这个概念，则以后的半电池电势的所有基本原理和参比电极的选择就会清清楚楚了。

2.2.4 电化学势[14~17]

我们再来研究Zn/Zn^{2+}，Cl^-（水溶液中）的界面，并且重点放在金属锌和溶液中的锌离子上。在金属中，Zn^{2+}固定在带正电的锌离子的晶格上，自由电子遍及金属组织之中。在溶液中，锌离子被水化，并且能与Cl^-相互作用。显然，在任何位置上的Zn^{2+}，其能态取决于化学环境，它通过主要是电性质的短程力显现出来。再之，就是不考虑化学效应，将两个正电荷传到正在讨论的位置上需要有一种能量。很清楚，第二种能量与该位置上的电势ϕ成正比，因此，这个能量取决于比离子本身大得多的介质的电性质。虽然我们不能用实验的方法把一种物质的这两种组成部分分开，但是，由于这两个介质的标度不同，就使我们有可能从数学上把它们分开。巴特勒（Butler）[18]和古根海姆（Guggenheim）[19]发展了从概念上分开的方法，并且对于α相中的带电荷z_i的物质i引入了电化学势$\bar{\mu}_i^\alpha$这一概念：

$$\bar{\mu}_i^\alpha=\mu_i^\alpha+z_iF\phi^\alpha \tag{2.2.6}$$

μ_i^α这一项就是我们所熟悉的化学势。

$$\mu_i^\alpha=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j\neq i} \tag{2.2.7}$$

式中n_i是在α相中i的摩尔数。这样，电化学势应为

$$\bar{\mu}_i^\alpha=\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j\neq i} \tag{2.2.8}$$

式中，电化学自由能$\bar{G}$与化学自由能G的不同之处在于$\bar{G}$包括来自大量的电环境的影响。

（a）电化学势的性质

1. 对于不带电的物质：$\bar{\mu}_i^\alpha=\mu_i^\alpha$

2. 对于任何物质：$\mu_i^\alpha=\mu_i^{0\alpha}+RT\ln a_i^\alpha$
式中$\mu_i^{0\alpha}$是标准化学势，a_i^α是α相中物质i的活度。

3. 对于活度等于1的纯相（例如固体锌，AgCl，Ag，或逸度为1的H_2）：$\bar{\mu}_i^\alpha=\mu_i^{0\alpha}$

4. 对于金属中的电子：$\bar{\mu}_e^\alpha=\mu_e^{0\alpha}-F\phi^\alpha$。由于电子的浓度决不会有明显的变化，所以其活度的影响可以忽略不计。

5. 对于物质i在α相和β相之间的平衡：$\bar{\mu}_i^\alpha=\bar{\mu}_i^\beta$

(b) 单相反应

在单一导电相中，ϕ处处都为常数，它对化学平衡无影响。因此，可将ϕ这一项从包括电化学势的关系式中去掉，只保留化学势。现讨论酸-碱平衡：

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^- \tag{2.2.9}$$

即有

$$\bar{\mu}_{HOAc}=\bar{\mu}_{H^+}+\bar{\mu}_{OAc^-} \tag{2.2.10}$$

$$\mu_{HOAc}=\mu_{H^+}+F\phi+\mu_{OAc^-}-F\phi \tag{2.2.11}$$

$$\mu_{HOAc}=\mu_{H^+}+\mu_{OAc^-} \tag{2.2.12}$$

(c) 没有电荷转移的两相反应

溶解平衡：

$$\underset{\text{结晶}}{AgCl(c)} \rightleftharpoons \underset{\text{溶液}}{Ag^+ + Cl^-(s)} \tag{2.2.13}$$

可以用两种办法进行处理，第一种，我们可以把溶液中和固体中所包含的Ag^+和Cl^-分别看作处于平衡，这样

$$\bar{\mu}_{Ag^+}^{AgCl}=\bar{\mu}_{Ag^+}^{s} \tag{2.2.14}$$

$$\bar{\mu}_{Cl^-}^{AgCl}=\bar{\mu}_{Cl^-}^{s} \tag{2.2.15}$$

考虑到

$$\bar{\mu}_{AgCl}^{AgCl}=\bar{\mu}_{Ag^+}^{AgCl}+\bar{\mu}_{Cl^-}^{AgCl} \tag{2.2.16}$$

从（2.2.14）式和（2.2.15）式之和，我们可得到

$$\mu_{AgCl}^{0AgCl}=\bar{\mu}_{Ag^+}^{s}+\bar{\mu}_{Cl^-}^{s} \tag{2.2.17}$$

展开上式可得到

$$\mu_{AgCl}^{0AgCl}=\mu_{Ag^+}^{0s}+RT\ln a_{Ag^+}^{s}+F\phi^s+\mu_{Cl^-}^{0s}+RT\ln a_{Cl^-}^{s}-F\phi^s \tag{2.2.18}$$

移项整理后可得

$$\mu_{AgCl}^{0AgCl}-\mu_{Ag^+}^{0s}-\mu_{Cl^-}^{0s}=RT\ln\ (a_{Ag^+}^{s}\ a_{Cl^-}^{s})=RT\ln K_{sp} \tag{2.2.19}$$

式中K_{sp}是溶度积。得到众所皆知的结果式（2.2.19）的较快的方法是直接从化学方程式（2.2.13）写出（2.2.17）式。

应注意，在（2.2.18）式中ϕ^s被消去了，还应注意到在（2.2.16）式中实际上潜在消去了ϕ^{AgCl}项。因为最终结果只取决于化学势，所以平衡不受跨越界面电势差的影响。这是没有电荷传递的相间反应的一般特点。当发生电荷传递时，ϕ项就不能消去，界面电势差会强烈地影响化学过程。这样，我们就可以用电势来探测或改变平衡状态。

（d）电池电势的公式

现在，我们来研究电池（2.2.5），其电池反应式可以写成：

$$Zn+2AgCl+2e(Cu')\rightleftharpoons Zn^{2+}+2Ag+2Cl^-+2e(Cu) \tag{2.2.20}$$

平衡时

$$\bar{\mu}_{Zn}^{Zn}+2\bar{\mu}_{AgCl}^{AgCl}+2\bar{\mu}_{e}^{Cu'}=\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{s}+2\bar{\mu}_{Ag}^{Ag}+2\bar{\mu}_{Cl^-}^{s}+2\bar{\mu}_{e}^{Cu} \tag{2.2.21}$$

$$2(\bar{\mu}_{e}^{Cu'}-\bar{\mu}_{e}^{Cu})=\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{s}+2\bar{\mu}_{Ag}^{Ag}+2\bar{\mu}_{Cl^-}^{s}-\bar{\mu}_{Zn}^{Zn}-2\bar{\mu}_{AgCl}^{AgCl} \tag{2.2.22}$$

但是

$$2(\bar{\mu}_{e}^{Cu'}-\bar{\mu}_{e}^{Cu})=-2F(\phi^{Cu'}-\phi^{Cu})=-2FE \tag{2.2.23}$$

展开（2.2.22）式，我们可得到

$$-2FE=\mu_{Zn^{2+}}^{0s}+RT\ln a_{Zn^{2+}}^{s}+2F\phi^s+2\mu_{Ag}^{0Ag}+2\mu_{Cl^-}^{0s} \tag{2.2.24}$$

$$+2RT\ln a_{Cl^-}^{s}-2F\phi^s-\mu_{Zn}^{0Zn}-2\mu_{AgCl}^{0AgCl}$$

$$-2FE=\Delta G^0+RT\ln a_{Zn^{2+}}^{s}\ (a_{Cl^-}^{s})^2 \tag{2.2.25}$$

式中

$$\Delta G^{0}=\mu^{0\alpha}_{Zn^{2+}}+2\mu^{0\alpha}_{Cl^{-}}+2\mu^{0Ag}_{Ag}-\mu^{0Zn}_{Zn}-2\mu^{0AgCl}_{AgCl}=-2FE^{0} \tag{2.2.26}$$

这样，我们得出

$$E=E^{0}-\frac{RT}{2F}\ln(a^{\alpha}_{Zn^{2+}})(a^{\alpha}_{Cl^{-}})^{2} \tag{2.2.27}$$

这就是电池的能斯特方程式。这个经过证实的早期的结果，表明了电化学势在研究具有电荷传递的界面反应中是普遍有效的，它们是很有用的方法，例如，它们可以方便地用来研究如下两个电池是否具有相同的E值：

$$Cu/Pt/Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ Cl^{-}/AgCl/Ag/Cu' \tag{2.2.28}$$

$$Cu/Au/Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ Cl^{-}/AgCl/Ag/Cu' \tag{2.2.29}$$

这一点留给读者在习题2.8来探讨。

2.3 液体接界电势

2.3.1 电解液-电解液交界面的电势差

直到现在为止，我们仅仅研究了处于平衡状态的体系，我们已经知道，热力学能够精确地处理处于平衡状态下的电化学体系的电势差。然而，许多真实的电池，由于它的两个电极周围的电解液的性质不同，所以它们决不是处于平衡状态。在两种溶液之间某处有一界面，就在此处物质传递过程试图使溶质混合，直到两种电解质溶液均一为止。液体接界不处于平衡态，因为有净的物流连续不断地通过它，但是，最初两种液体是相同的情况除外。

例如有一电池

$$\underset{\alpha}{Cu/Zn/Zn^{2+}}/\underset{\beta}{Cu^{2+}/Cu'} \tag{2.3.1}$$

对这种电池，我们可以用图2.3.1来描述它的平衡过程。当没有电流时，整个电池的电势是

$$E=(\phi^{Cu'}-\phi^{\beta})-(\phi^{Cu}-\phi^{\alpha})+(\phi^{\beta}-\phi^{\alpha}) \tag{2.3.2}$$

显然，E的前两部分可认为是铜电极和锌电极的界面电势差。第三

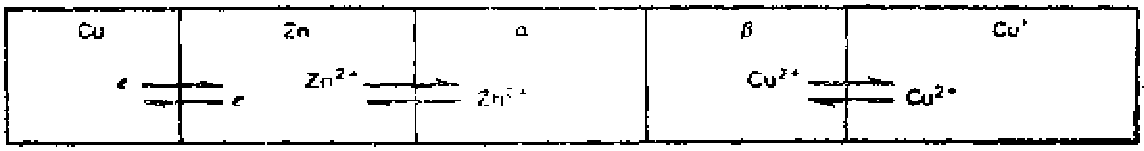


图 2.3.1 在（2.3.1）电池中各相的示意图
如图所示的一些电荷载体建立了平衡，但在两种电解液相α和β之间的液体接界处是达不到平衡的

项表明所测得的电池电势还取决于电解液之间的电势差，即液体接界电势。液体接界电势的发现对我们的电极电势体系是一个真正的威胁，因为那个电极电势体系是基于这样一个概念，即对E的全部贡献可以明确地归因于一个电极和另一个电极。怎样才能恰当地规定出液体接界电势呢？那我们必须要估价一下这些现象的重要性。

2.3.2 液体接界的类型[3,15,20,21]

通过对图2.3.2 *a* 所示的边界的研究，我们可以容易地理解接界电势的存在。在接界处，H^+和Cl^-有浓度梯度的突跃，因此，两种离子势必从右向左扩散。因为氢离子比氯离子的淌度大得多，所以最初H^+以较高的速度进入较稀的一相。这个过程使稀相得到正电荷而浓相得到负电荷，结果就产生了界面电势差。这时，电场阻滞了H^+的迁移而加速了Cl^-的通过，直到这两种离子以相等的速度穿过界面为止。这样，就有一个可察觉的稳态电势，这个电势不是由于平衡过程所产生的。根据它产生的原因，有时也称这个界面电势为扩散电势。

林根（Lingane）[3]把液体接界分为三种类型：

1．两个不同浓度的同一种电解质溶液，例如上面讨论过的图2.3.2 *a* 所示的情况。

2．浓度相同，并有一种共同离子的两种电解质溶液，如图2.3.2 *b* 所示。

3．不满足条件1或2的两种电解质溶液，如图2.3.2 *c* 所示。

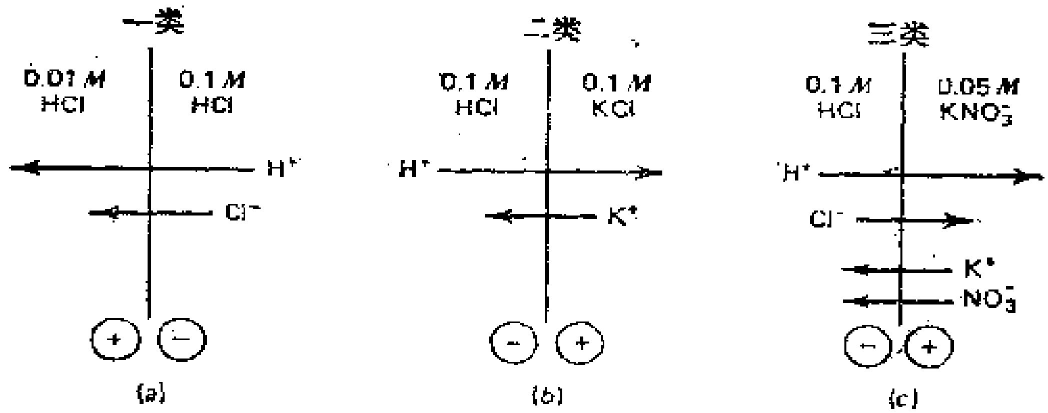


图 2.3.2 液体接界的类型。箭头所指的方向是每种离子净传递的方向，箭头的长度表示相对的淌度在每种情况下，接界电势的极性均用圆圈符号表示。引自 J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry," 2nd ed, Wiley-Interscience, New York, 1958, p. 60.)

我们将要探讨这个分类在以后对液体接界电势的处理上的用途。尽管界面区不处于平衡状态，但经过长时间后，界面处的组分实际上是不变的，因此便可以研究通过该界面的可逆传递。

2.3.3 电导，迁移数和淌度[21,22]

当电流流过电化学电池时，溶液中的电流是通过离子的迁移动来输送。如下电池就是一例：

$$\ominus Pt/H_2(1\ atm)/\underset{(a_1)}{\overset{\alpha}{H^+,\ Cl^-}}/\underset{(a_2)}{\overset{\beta}{H^+,\ Cl^-}}/H_2(1\ atm)/Pt'\oplus \qquad (2.3.3)$$

式中$a_2>a_1$，当电池工作时，左边的电极有如下反应：

$$H_2 \longrightarrow 2H^+(\alpha)+2e(Pt) \qquad (2.3.4)$$

右边的电极反应是：

$$2H^+(\beta)+2e(Pt')\longrightarrow H_2 \qquad (2.3.5)$$

因此，α相有带正电的趋势，β相有带负电的趋势。这种趋势被离子的迁移所克服：H^+向右而Cl^-向左。当通过1法拉第电量时，在α相有1mol H^+产生，而在β相则要消耗1molH^+。穿越α相和β

相之间界面迁移的H^+和Cl^-的总数必然等于1mol。

由H^+和Cl^-输送的电流的分数称为它们的迁移数（或传输数 transport numbers）如果我们用t_+表示H^+的迁移数，用t_-表示Cl^-的迁移数的话，很明显，

$$t_+ + t_- = 1 \tag{2.3.6}$$

通常，对于含有许多离子 i 的电解质溶液有：

$$\sum_i t_i = 1 \tag{2.3.7}$$

可用图解的方法来说明这个过程（请参看图2.3.3）。起初，电池右边的盐酸的活度较高（+号代表H^+，－号代表Cl^-）（图2.3.3 a）， 2

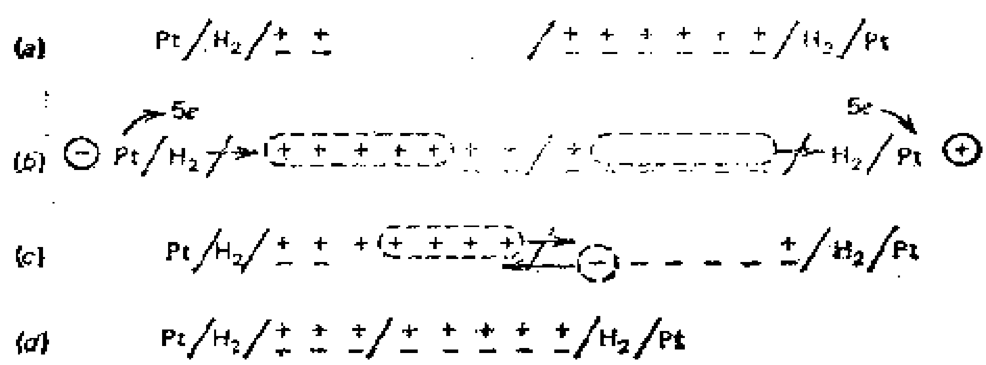


图 2.3.3 表示当一个以右边高浓度盐酸和左边低浓度盐酸为特色的体系电解时电荷再分配的示意图

因此，在自发放电时，左边产生H^+，而在右边要消耗H^+。假设有5个H^+发生反应（如图2.3.3 b 所示），那么对于盐酸来说，因为$t_+ \sim 0.8$，而$t_- \sim 0.2$，为了保持电中性，势必有4个H^+迁移到右边和1个Cl^-迁移到左边。这个过程可用图2.3.3 c 来描述。溶液的最终状态如图2.3.3 d 所示。

在图（b）中所假设的电荷不平衡状态实际上是不可能发生的，因为要是这样的话会建立起一个很大的电场。从宏观上来看，溶液总是要保持电中性的。图（c）所表示的迁移过程是与电子传递反应同时发生的。

进一步说，迁移数由离子的电导来决定，这一点主要是由测定电流通过溶液时的电阻或它的倒数电导 L 来理解。对处于电场中的一块溶液来说，L 值的大小与垂直于电场矢量的断面积成正比而与电场方向一致的长度成反比。比例常数就是电导率κ，κ是溶液的固有特性：

$$L=\kappa(A/l) \qquad (2.3.8)$$

电导 L 的因次是西门子（S）（即 Ω^{-1}），κ的因次由每厘米的西门子（$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$）来表示。

由于流过溶液的电流是靠不同物质的各自运动来实现的，所以κ实际上是所有离子 i 的贡献的总和。很总易察觉每种组分的κ值与离子的浓度、离子电荷$|z_i|$的多少和离子固有的迁移速度的某一个数值成正比。

上面所指的那个数值就是淌度 u_i，它是在单位强度的电场中离子的极限速度。淌度通常为 (cm/sec)/(V/cm)(或因次$cm^2\cdot V^{-1}\cdot sec^{-1}$)。当给一个离子施加场强为 $\mathscr{E}$ 的电场时，它将在电场力的作用下得到加速度，直到由于摩擦产生的阻力正好抵消电力为止。然后，离子以终速度继续运动。图 2.3.4 表示了这种平衡状态。来自电场的力是$|z_i|e\mathscr{E}$，式中 e 是电子所带的电荷，摩擦阻力可以由斯

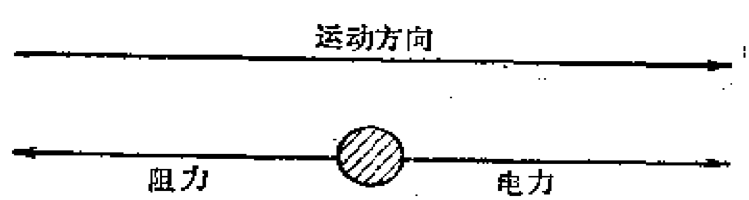


图 2.3.4　在电场力的作用下，溶液中运动着的带电粒子上的作用力。在终速度时，这些力得以平衡

托克斯（Stokes）定律大致估算为$6\pi\eta rv$，其中η是介质的粘度，r是离子的半径，v是离子运动速度。当达到终速度时，我们由方程式并进行移项可得：

$$u_i = \frac{v}{\mathscr{E}} = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r} \qquad (2.3.9)$$

涉及单个离子的电导率与电荷、淌度和浓度的关系式的比例因数就是法拉第常数；这样

$$\kappa = F\sum_i |z_i| u_i C_i \qquad (2.3.10)$$

通常，物质 i 的迁移数就是该物质对电导率的贡献除以总的电导率：

$$t_i = \frac{|z_i| u_i C_i}{\sum_j |z_j| u_j C_j} \qquad (2.3.11)$$

对于简单且单纯的电解质溶液（即只有一种）正离子和一种负离子），例如，KCl, $CaCl_2$, 和 HNO_3, 其电导经常用参数Λ，即当量电导来表示，其定义为：

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_{eq}} \qquad (2.3.12)$$

式中C_{eq}是正电荷（或负电荷）的浓度。这样，Λ表示每单位浓度电荷的电导率。在这些体系中，因为对于任何一种离子来说，$C|z| = C_{eq}$，所以，我们可以从（2.3.10）式和（2.3.12）式得到：

$$\Lambda = F(u_+ + u_-) \qquad (2.3.13)$$

上式中u_+指的是阳离子的淌度，u_-指的是阴离子的淌度。这个关系式说明，Λ可以被看成是单个的离子的当量电导之总和：

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (2.3.14)$$

因此，我们得知

$$\lambda_i = F u_i \qquad (2.3.15)$$

在这些简单的溶液中，迁移数t_i由下式给出

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \qquad (2.3.16)$$

或用另一个式子

表 2.3.1　25℃时水溶液的阳离子迁移数

电解质	浓度，c_e①			
	0.01	0.05	0.1	0.2
HCl	0.8251	0.8292	0.8314	0.8337
NaCl	0.3918	0.3876	0.3854	0.3821
KCl	0.4902	0.4899	0.4898	0.4894
NH_4Cl	0.4907	0.4906	0.4907	0.4911
KNO_3	0.5084	0.5093	0.5103	0.5120
Na_2SO_4	0.3848	0.3829	0.3828	0.3828
K_2SO_4	0.4829	0.4870	0.4890	0.4910

注：数据引自D. A. MacInnes, "The Principles of Electrochemistry," Dover New York, 1961, p. 85及其引用的参考文献。

① 每升溶液中正电荷（或负电荷）的摩尔数。

表 2.3.2　25℃时，无限稀释的水溶液的离子特性

离　　子	λ_0, $cm^2\Omega^{-1}equiv^{-1}$①	u, $cm^2sec^{-1}V^{-1}$②
H^+	349.82	3.625×10^{-3}
K^+	73.52	7.619×10^{-4}
Na^+	50.11	5.193×10^{-4}
Li^+	38.69	4.010×10^{-4}
NH_4^+	73.4	7.61×10^{-4}
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.50	6.166×10^{-4}
OH^-	198	2.05×10^{-3}
Cl^-	76.34	7.912×10^{-4}
Br^-	78.4	8.13×10^{-4}
I^-	76.85	7.96×10^{-4}
NO_3^-	71.44	7.404×10^{-4}
OAc^-	40.9	4.24×10^{-4}
ClO_4^-	68.0	7.05×10^{-4}
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8	8.27×10^{-4}
HCO_3^-	44.48	4.610×10^{-4}
$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$	101.0	1.047×10^{-3}
$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	110.5	1.145×10^{-3}

① 数据引自D. A. MacInnes, "The Principles of Electrochemistry," Dover, New York, 1961, p. 342.

② 由λ_0计算得到。

$$t_i = \frac{u_i}{u_+ + u_-} \tag{2.3.17}$$

迁移数可以用几种方法[21,22]进行测定，文献里有许多有关纯溶液的数据。表2.3.1列出了几种水溶液在25℃时的数值。从这个结果，我们可以求得单个离子的电导率λ_i，无论是λ_i和t_i都取决于单纯电解质溶液的浓度，因为离子之间的相互作用往往会引起淌度随浓度的变化而变化[21~23]。对λ数值所列的表，通常是λ_{0i}值，例如表2.3.2，λ_{0i}值是外推到无限稀的溶液而得到的。在没有迁移数测量值的情况下，对于单纯溶液，用（2.3.16）式来确定t_i，或对于混合的电解质溶液，用与（2.3.11）式的等效公式来确定t_i都是十分方便的，即

$$t_i = \frac{|z_i| C_i \lambda_i}{\sum_j |z_j| C_j \lambda_j} \tag{2.3.18}$$

2.3.4 液体接界电势的计算

假设浓差电池（2.3.3）连接一个电源，如图2.3.5所示。电源的电压与浓差电池的电压相反，我们可以用实验的方法使这两个电压正好相抵消，检流计G上就没有电流流过。如果使反向电压降低一个很微小的值，如上所述，电池将自发地进行工作，并且在外电路上电流（也可用电子来说）由Pt流向Pt′。发生在液体接界处的过程是当量的负电荷从右向左通过。如果反向电压从零点增大，则整个过程，包括电荷通过两个电解质溶液之间界面的传递过程就都相反。推动力的无穷小的变化就可能使电荷通过的方向相反，对于整个过程来说，这一事实意味着电化学自由能的变化是零。

这些事实可以分解为在金属-溶液界面上的化学变化

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+(\alpha) + e(Pt) \tag{2.3.19}$$

$$H^+(\beta) + e(Pt') \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 \tag{2.3.20}$$

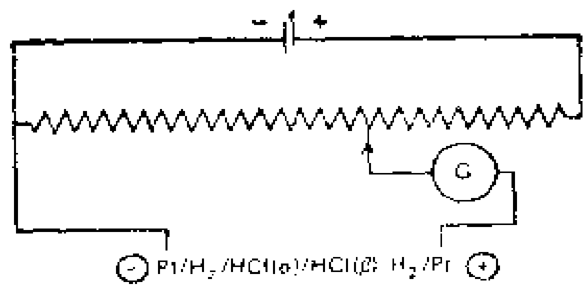


图 2.3.5 说明电荷通过具有液界的电池时可逆流动的实验体系

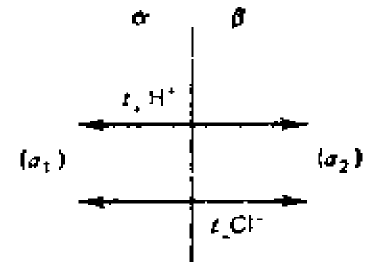


图 2.3.6 描述通过图2.3.5所示的液体接界时可逆电荷传递的示意图

和在图2.3.6所描述的液体接界处的有效电荷的传递

$$t_+H^+(\alpha)+t_-Cl^-(\beta)\rightleftharpoons t_+H^+(\beta)+t_-Cl^-(\alpha) \qquad (2.3.21)$$

还应注意，在零电流条件下，反应式（2.3.19）和（2.3.20）是处于严格的平衡状态下的，因此，它们中的每一单个反应的自由能变化亦为零。当然，这一点对于它们的总和来说也是正确的：

$$H^+(\beta)+e(Pt')\rightleftharpoons H^+(\alpha)+e(Pt) \qquad (2.3.22)$$

这个式子描述了体系的化学变化。而且，这个方程式和电荷传递关系式（2.3.21）共同描写了整个电池的工作过程。然而，由于我们刚才讨论了两个总过程和（2.3.22）式的自由能变化都为零，所以我们当然能得出（2.3.21）式的自由能变化也是零的结论。换言之，尽管不能把穿越接界处的电荷传递过程看成是平衡过程，但是，如此发生的接界处的电荷传递过程其电化学自由能的变化等于零。这个重要的结论，使得我们有可能对接界电势进行计算。

我们首先把注意力集中在净化学反应（2.3.22）上，由于电化学自由能的变化为零，

$$\bar{\mu}_{H^+}^{\beta}+\bar{\mu}_e^{Pt'}=\bar{\mu}_{H^+}^{\alpha}+\bar{\mu}_e^{Pt} \qquad (2.3.23)$$

$$FE=F(\phi^{Pt'}-\phi^{Pt})=\bar{\mu}_{H^+}{}^{\beta}-\bar{\mu}_{H^+}{}^{\alpha} \qquad (2.3.24)$$

$$E=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}+(\phi^{\beta}-\phi^{\alpha}) \qquad (2.3.25)$$

在（2.3.25）式中，E的前一部分就是可逆化学变化的能斯特（Nernst）方程式，而$\phi^{\beta}-\phi^{\alpha}$是液体的接界电势。实际上，对于在

零电流条件下的化学可逆体系来说，这是个普遍规律。

$$E_{cell}=E_{Nernst}+E_j \tag{2.3.26}$$

因此，接界电势对能斯特特性来说总是一个附加的干扰。

为了计算E_j，我们探讨一下（2.3.21），对它来说

$$t_+\bar{\mu}_{H^+}{}^{\alpha}+t_-\bar{\mu}^{\beta}_{Cl^-}=t_+\bar{\mu}_{H^+}{}^{\beta}+t_-\bar{\mu}^{\alpha}_{Cl^-} \tag{2.3.27}$$

因此

$$t_+(\bar{\mu}_{H^+}{}^{\alpha}-\bar{\mu}_{H^+}{}^{\beta})+t_-(\bar{\mu}^{\beta}_{Cl^-}-\bar{\mu}^{\alpha}_{Cl^-})=0 \tag{2.3.28}$$

$$t_+\left[RT\ln\frac{a_{H^+}{}^{\alpha}}{a_{H^+}{}^{\beta}}+F(\phi^{\alpha}-\phi^{\beta})\right]$$

$$+t_-\left[RT\ln\frac{a^{\beta}{}_{Cl^-}}{a^{\alpha}{}_{Cl^-}}-F(\phi^{\beta}-\phi^{\alpha})\right]=0 \tag{2.3.29}$$

就热力学的严格性来说，单个离子的活度系数是不能测定的[20,24-26]，因此，通常把它们看成是可测的平均离子活度系数。根据这一点，$a_{H^+}{}^{\alpha}=a^{\alpha}_{Cl^-}=a_1$和$a_{H^+}{}^{\beta}=a^{\beta}_{Cl^-}=a_2$。因为$t_++t_-=1$，所以可得

$$E_j=(\phi^{\beta}-\phi^{\alpha})=(t_+-t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2} \tag{2.3.30}$$

这个公式适用于含有1:1型电解质溶液的第一种类型的接界。

例如，讨论一下$a_1=0.01$和$a_2=0.1$的HCl溶液，我们从表2.3.1可查得$t_+=0.83$和$t_-=0.17$，因此，在25°时，

$$E_j=(0.83-0.17)(59.1)\log\left(\frac{0.01}{0.1}\right)=-39.1\text{mV} \tag{2.3.31}$$

对于整个电池来说

$$E=59.1\log\frac{a_2}{a_1}+E_j=59.1-39.1=20.0\text{mV} \tag{2.3.32}$$

可见，接界电势是所测得的电池电势的一个重要组成部分。

在上面的推导中，虽没有指明，但实际上是假设在整个体系中迁移数是个常数。这与第一种类型的接界情况是非常近似的。因此，

式（2.3.30）并不是极为折衷的方法。对于第二和第三类型的体系，可清楚看出式（2.3.30）不能适用。为了探讨这些情况，我们必须把接界区设想成无数个体积单元，它们的组成是由纯的 α 相组分到纯的 β 相组分光滑地分布。电荷迁移而穿越过一个这种体积单元，都是由该体积单元中每一个 i 离子造成，若通过每一法拉第电量，必然有$t_i/|z_i|$摩尔的离子产生运动。图2.3.7描述了正电荷从 α 流向 β 的情况。由此，我们可以看出，当任何物质发生运动时，其电化学自由能的变化是 $(t_i/z_i)d\bar{\mu}_i$

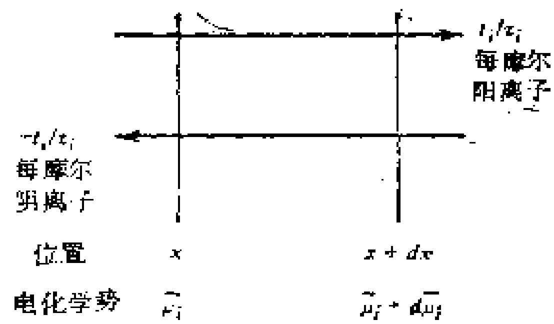


图 2.3.7 净正电荷从左向右传递通过接界区的一个无穷小的部分。每通过 1 法拉第电量时每种离子必须贡献 t_i摩尔电荷，因此，必然有 $t_i/|z_i|$ 摩尔离子迁移

17 （记住，z_i 是一个有符号量），因此，自由能的微分是

$$d\bar{G}=\sum_i \frac{t_i}{z_i}d\bar{\mu}_i \qquad (2.3.33)$$

从 α 相到 β 相进行积分，我们可得到

$$\int_\alpha^\beta d\bar{G}=0=\sum_i\int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i}d\bar{\mu}_i \qquad (2.3.34)$$

如果 α 相的μ_i^0和 β 相的μ_i^0相等，则

$$\sum_i\int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i}RT\,d\ln a_i+\left(\sum_i t_i\right)F\int_\alpha^\beta d\phi=0 \qquad (2.3.35)$$

因为$\sum t_i=1$，

$$E_j=\phi^\beta-\phi^\alpha=-\frac{RT}{F}\sum_i\int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i}d\ln a_i \qquad (2.3.36)$$

这个公式是接界电势的通式。

显而易见，（2.3.30）式是对于 t_i为常数的1:1型的两种电解质溶液间第一类接界的一种特例。应当注意，E_j与t_+和 t_-有密切关系，但如果$t_+=t_-$的话，E_j实际上等于零。对于1:1型的电解质溶液，若

$a_1/a_2=10$，则E_j的值与t_+的函数关系为

$$E_j=59.1(2t_+-1)\mathrm{mV} \tag{2.3.37}$$

例如，25°时，对于如下电池

$$\mathrm{Ag/AgCl/KCl(0.1}M\mathrm{)/KCl(0.01}M\mathrm{)/AgCl/Ag} \tag{2.3.38}$$

由于$t_+=0.49$，因此$E_j=-1.2\mathrm{mV}$。

虽然我们对第一类接界已经能够进行比较严格的处理，并且这类接界与它形成的方法或它的几何形状无关，但第二类和第三类接界的电位却取决于接界形成的方法(静止的或流动的)，并且它们只能用近似的方法进行处理。显然，形成接界的方法不同，就会导致通过接界的t_i的分布不同，这样，(2.3.36)式的积分当然也不同。

为了近似地求得E_j值，我们可作如下假设：(a)在接界处每一点的离子浓度都与活度相等。(b)每种离子浓度在两相间为线性变化。这样，由(2.3.36)式积分可得亨德森(Henderson)方程式[15,20]：

$$E_j=\frac{\sum_i\frac{|z_i|u_i}{z_i}[C_i(\beta)-C_i(\alpha)]}{\sum_i|z_i|u_i[C_i(\beta)-C_i(\alpha)]}\cdot\frac{RT}{F}\ln\frac{\sum_i|z_i|u_iC_i(\alpha)}{\sum_i|z_i|u_iC_i(\beta)} \tag{2.3.39}$$

式中u_i是淌度，C_i是物质i的摩尔浓度。对于1:1型两种电解质溶液间的第二类接界来说，这个方程式可以简化为刘易斯-萨金特(Lewis-Sargent)关系式：

$$E_j=\pm\frac{RT}{F}\ln\frac{\Lambda_\beta}{\Lambda_\alpha} \tag{2.3.40}$$

这里，正号表示两相中具有共同阳离子，负号用于有共同阴离子的接界。以如下电池为例进行讨论。

$$\mathrm{Ag/AgCl/HCl(0.1}M\mathrm{)/KCl(0.1}M\mathrm{)/AgCl/Ag} \tag{2.3.41}$$

这个电池的E_{cell}实际上就是E_j。25℃时测得的值是28±1mV，这个

值与接界形成方法有关[20]，由式（2.3.40）和表2.3.2的数值可确定其值为26.8mV。

2.3.5 液体接界电势的减小

在大多数电化学实验中，接界电势是一个额外麻烦的因素，通常力图使它减至最小值，或者希望它很小或至少要保持不变。要使E_j趋于最小值，我们惯用的方法是更换接界，例如

$$HCl(C_1)/NaCl(C_2) \qquad (2.3.42)$$

用一个浓溶液的盐桥，桥中溶液有近乎相等的淌度，这样就构成了如下体系：

$$HCl(C_1)/KCl(C)/NaCl(C_2) \qquad (2.3.43)$$

表2.3.3列出由如下电池

$$Hg/Hg_2Cl_2/HCl(0.1M)/KCl(C)/KCl(0.1M)/Hg_2Cl_2/Hg \qquad (2.3.44)$$

表 2.3.3 盐桥对所测量的接界电势①的影响

KCl的浓度C,M	E_j,mV	KCl的浓度C,M	E_j,mV
0.1	27	2.5	3.4
0.2	20	3.5	1.1
0.5	13	4.2(饱和溶液)	<1
1.0	8.4		

① 参看J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry,"Wiley-Interscience, New York, 1958, p. 65. 原始数据引自H. A. Fales and W. C. Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1291 (1918); E. A. Guggenheim, *ibid.*, 52, 1315 (1930); and A. L. Ferguson, K. Van Lente, and R. Hitchens, *ibid.*, 54, 1285(1932).

所测得的一些接界电势。当浓度C增大时，E_j明显地降低，这是因为两个接界处的离子迁移逐渐扩展为以大量的KCl为主。这一些串联的接界电势在数值上变得更相近，而且极性相反，所以它们趋于互相抵消。在水溶液中常用的盐桥含有KCl($t_+=0.49$，$t_-=0.51$)，

其中Cl^-是有害的，故常用KNO_3溶液（$t_+=0.51$，$t_-=0.49$）。在许多测量中，例如 pH 测定和其它的电势测量中，如果在标定和测量之间接界电势（即用标准缓冲液或溶液进行时）保持不变就足够了。然而，一般可预计E_j的变化约为 1～2mV，且根据电势的数据进行任何分析时都应当考虑到。

2.4 选 择 电 极

2.4.1 选择性界面

假设我们在两个电解质溶液相之间能建立起一个界面，该界面只能有一种离子透过。为了达到这一目的，我们可以采用一个选择性透过膜作为隔膜。方程式（2.3.34）仍然可用；但是，由于考虑到可渗透离子的迁移数是 1，而其余离子的迁移数都为零，所以（2.3.34）式可以进行简化，并且通过积分可得：

$$\frac{RT}{z_i}\ln\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}+F(\phi^\beta-\phi^\alpha)=0 \qquad (2.4.1)$$

式中离子 i 是可透过的物质。移项后可得到

$$E_m=\frac{RT}{z_iF}\ln\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \qquad (2.4.2)$$

要注意，如果在一个相里，物质 i 的活度保持不变的话，则两相间的电势差（即膜电势E_m）与另一相中的离子活度的关系符合能斯特关系式。

这种想法成了后来离子选择电极的精髓。用这些装置测量从本质上说是确定膜电势，它本身包括了两种电解质溶液间的接界电势。任何单一体系的性质基本上可以由我们所研究的物质对膜上电荷传递的控制程度来确定。在下面我们将看到，实际装置是相当复杂的，通过膜的电荷传递的选择性也是难以实现的，而且实际上是不必要的。

许多离子选择性界面已经研究出来了，市场上也已大批出售几种不同类型的电极。在这里，我们可以通过对其中几种电极的研究

来分析所说的选择性的基本观点。我们从玻璃膜开始，因为它有很完整的基本概念，并且在实际装置中也是很复杂的。

2.4.2 玻璃电极[15,25,27~34]

本世纪初，人们就认识到玻璃/电解质溶液界面有离子选择特性。从那以后，玻璃电极就用于测定 pH 和碱离子的活度。其典型装置的结构如图 2.4.1 所示。为了进行测量，我们把该电极浸入溶液，使玻璃膜完全与溶液相接触，并且相对一个参比电极如 SCE 来记录此电极电势。这样，电池就变成了

$$\underbrace{Hg/Hg_2Cl_2/KCl(饱和)}_{SCE}/被测溶液/\underbrace{玻璃膜/\underbrace{HCl\ (0.1M)/AgCl/Ag}_{玻璃电极的内参比电极}}_{玻璃电极} \qquad (2.4.3)$$

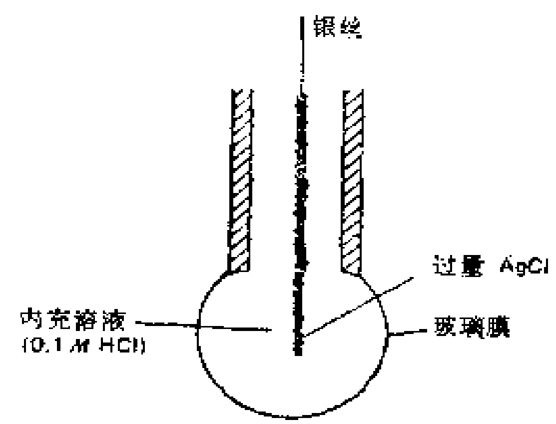


图 2.4.1 典型的玻璃电极示意图

被测溶液的性质从两方面影响电池总电势差。一方面是 SCE 和被测溶液之间的液体接界电势。根据 2.3.5 节中的讨论，我们可以设法使液体接界电势很小并且是一个常数。这样，被测溶液对总电势差的其余影响因素则来自玻璃膜两边的电势差。因为在电池里其余的所有界面都是以固定组分相为特征的，所以，电池电势的改变完全归因于玻璃膜和溶液之间的接界。如果该界面对单一物质 i 具有选择性的话，则电池电势是

$$E = 常数 + \frac{RT}{z_iF}\ln a_i^{soln} \qquad (2.4.4)$$

式中的常数项是其余的所有界面的电势差之总和。这个常数项可由"标准化的电极"测量得到，即由测定一个电池的E值而得，在这个电池中，我们用已知活度❶的物质i的标准溶液来代替被测溶液。

实际上，玻璃相的工作是相当复杂的[15,25,27~31]。厚度大约为50 μm的膜本体乃是干玻璃，在干玻璃中，只有借助存在于玻璃之中的可运动的阳离子才能产生电荷传递。一般说来，这些是碱金属离子，例如Na^+或Li^+。溶液中的氢离子对这个区域的导电性没有贡献。与溶液接触的玻璃膜的表面不同于膜的本体，在那里，玻璃的硅酸盐结构已水化了。如图 2.4.2 所示，水化层是非常薄的。玻璃和与之接邻的溶液间的相互作用只发生在它们之间的水化层中，由于伴随着水化而膨胀，在动力学上更有助于这种相互作用。

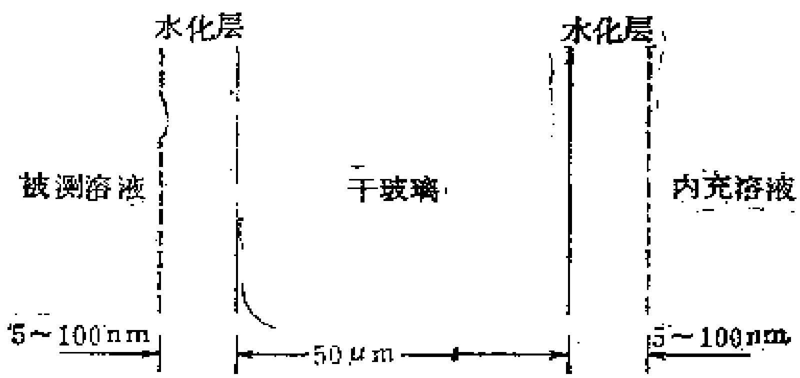


图 2.4.2 整个玻璃膜的剖面图

膜电势的出现是由于硅酸盐网状物对某些阳离子有亲合势，这些阳离子被吸附（或许在阴离子的固定位置上）在硅酸盐的结构之中。这种作用造成了电荷的分离，从而改变了界面电势差。界面电势差本身又改变了吸附和脱附速度。这样，根据和上述接界电势建立的类似机理，这些速度又逐渐趋于平衡。

显然，玻璃膜不拘泥选择透过膜的简单想法。事实上，对于象H^+这样的一些令人最感兴趣的离子来说，玻璃膜完全是不能透过的。这样，这些离子在整个膜上来说迁移数不可能是 1，实际上在

❶ "物质i的活度"这个术语的意思就是物质i的浓度乘以离子活度系数，请参看2.3.4节有关单一离子活度的概念的注释和参考文献。

某些区域它却为零。那么，我们还能够弄清所观测的感兴趣的离子的选择性响应吗？如果离子支配着膜界面区的电荷传递，那么回答是肯定的。

让我们来研究图2.4.3所示的玻璃膜的模型。此玻璃膜可以看成是由三个区域组成的。界面区 m' 和 m''，以很快的速度与溶液的组分达到平衡，结果每种吸附的阳离子的活度，都反映着相邻溶液中它所对应的活度。玻璃膜的本体用 m 来表示，我们假设膜的导电是由单一物质进行，对于此处可取 Na^+。整个体系全部包括五个相，膜两边的总电势差是各个相之间的四个接界的贡献之总和：

$$E_m = (\phi^{\beta} - \phi^{m''}) + (\phi^{m''} - \phi^{m}) + (\phi^{m} - \phi^{m'}) + (\phi^{m'} - \phi^{\alpha}) \tag{2.4.5}$$

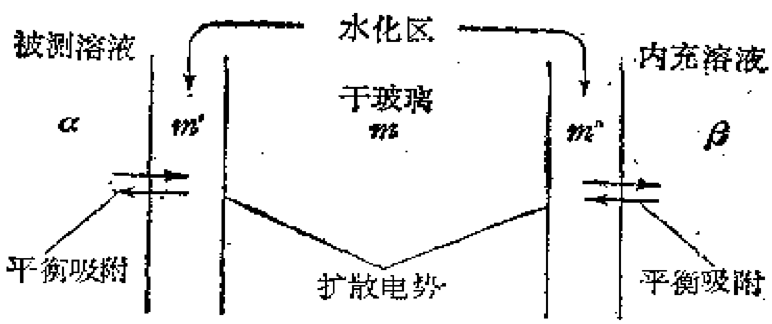


图 2.4.3 研究玻璃隔膜两边的膜电势的模型

第一项和最末一项是由于界面两边的选择性电荷交换达到平衡时所产生的界面电势差。这个条件就是通常所谓的唐南（Donnan）平衡[15,30]。所造成的电势差的大小可由电化学势来计算。假设 Na^+ 和 H^+ 是界面上的活性离子，于是，

$$\bar{\mu}_{H^+}^{\alpha} = \bar{\mu}_{H^+}^{m'} \tag{2.4.6}$$

$$\bar{\mu}_{Na^+}^{\alpha} = \bar{\mu}_{Na^+}^{m'} \tag{2.4.7}$$

展开（2.4.6）式，我们得到

$$\mu_{H^+}^{0\alpha} + RT\ln a_{H^+}^{\alpha} + F\phi^{\alpha} = \mu_{H^+}^{0m'} + RT\ln a_{H^+}^{m'} + F\phi^{m'} \tag{2.4.8}$$

移项后得：

$$(\phi^{m'}-\phi^{\alpha})=\frac{\mu^{0\alpha}_{H^+}-\mu^{0m'}_{H^+}}{F}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}{}^{\alpha}}{a_{H^+}{}^{m'}} \qquad (2.4.9)$$

同理可处理β和m''之间的界面得到：

$$(\phi^{\beta}-\phi^{m''})=\frac{\mu^{0m''}_{H^+}-\mu^{0\beta}_{H^+}}{F}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a^{m''}_{H^+}}{a_{H^+}{}^{\beta}} \qquad (2.4.10)$$

应注意，由于α和β都是水溶液，所以$\mu^{0\alpha}_{H^+}=\mu^{0\beta}_{H^+}$，同样，$\mu^{0m'}_{H^+}=\mu^{0m''}_{H^+}$在以后推导中，当我们把式（2.4.9）和(2.4.10）式相加后，这些相等的值将使得包含μ^{0}的项都消失。在（2.4.5）式中的第二项和第三项是玻璃膜内的接界电势。由于这种接界电势是起因于2.3.2节中所讨论的离子扩散的差异，所以在专门文献中称它们为扩散电势。根据前面的定义，一些化学体系对应于第三类接界。

我们可以通过前面2.3.4节已推导出的亨德森方程的一种方式来研究它们。通常见到的（2.3.39）式是由（2.3.36）式忽略活度的影响并假定通过接界的浓度分布是线性的情况下推导出来的。在这里，我们所关心的仅仅是一价正电荷的载体，因此，我们可以把式（2.3.39）专门用于研究m和m'之间的界面，如

$$(\phi^{m}-\phi^{m'})=\frac{RT}{F}\ln\frac{u_{H^+}a_{H^+}{}^{m'}+u_{Na^+}a^{m'}{}_{Na^+}}{u_{Na^+}a_{Na^+}{}^{m}} \qquad (2.4.11)$$

式中浓度已由活度所代替。同理，对于m和m''之间的界面有：

$$(\phi^{m''}-\phi^{m})=\frac{RT}{F}\ln\frac{u_{Na^+}a_{Na^+}{}^{m}}{u_{H^+}a_{H^+}{}^{m''}+u_{Na^+}a^{m''}{}_{Na^+}} \qquad (2.4.12)$$

现在，让我们按照（2.4.5）式所表示的那样，把（2.4.9）式至（2.4.12）式所表示的各电势差分量相加，这样，可以得到膜两边的总电势差[1]：

$$E_m=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}{}^{\alpha}a_{H^+}{}^{m''}}{a_{H^+}{}^{\beta}a_{H^+}{}^{m'}} \qquad \text{唐南项}$$

---

[1] 应注意，倘若从m'到m''组分中不把m看作一个独立相时，这里的扩散相就是与亨德森方程式所预示的一样。有关这个问题的许多处理都是遵循这个近似法的。因为对于为亨德森方程奠定基础的假设来说，膜的三相模型更为现实，所以我们把m相相加上了。

$$+\frac{RT}{F}\ln\frac{(u_{Na^+}/u_{H^+})a_{Na^+}^{m'}+a_{H^+}^{m'}}{(u_{Na^+}/u_{H^+})a_{Na^+}^{m'}+a_{H^+}^{m'}}\quad \text{扩散项} \qquad (2.4.13)$$

这个结果并不令人满意，因为它不能可靠地使我们得到 E_m 和 $a_{H^+}^{\alpha}$ 之间直接的、简单联系。然而，我们可以做出某些重大的简化。首先，我们把（2.4.13）式中的两个项合并，同时把各参数移项整理可得到：

$$E_m=\frac{RT}{F}\ln\frac{(u_{Na^+}/u_{H^+})(a_{H^+}^{\alpha}a^{m'}_{Na^+}/a_{H^+}^{m'})+a_{H^+}^{\alpha}}{(u_{Na^+}/u_{H^+})(a_{H^+}^{\beta}a^{m'}_{Na^+}/a_{H^+}^{m'})+a_{H^+}^{\beta}}$$

(2.4.14)

现在，同时运用（2.4.6）和（2.4.7）两式，它们的和也必然是正确的：

$$\bar{\mu}^{\alpha}_{Na^+}+\bar{\mu}_{H^+}^{m'}=\bar{\mu}_{H^+}^{\alpha}+\bar{\mu}^{m'}_{Na^+} \qquad (2.4.15)$$

对于离子交换反应来说，这个方程表示了自由能的平衡。

$$Na^+(\alpha)+H^+(m')\rightleftharpoons H^+(\alpha)+Na^+(m') \qquad (2.4.16)$$

由于它不涉及到净电荷传递，所以它对界面电势差不敏感〔参看2.2.4节（c）〕，并且它有一个平衡常数：

$$K_{H^+,Na^+}=\frac{a_{H^+}^{\alpha}a^{m'}_{Na^+}}{a_{H^+}^{m'}a^{\alpha}_{Na^+}} \qquad (2.4.17)$$

我们把一个含有相同的 K_{H^+,Na^+} 值的等效表达式运用到 β 和 m' 相之间的界面上，可以把这些关系代入（2.4.14）式，得到

$$E_m=\frac{RT}{F}\ln\frac{(u_{Na^+}/u_{H^+})K_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\alpha}+a_{H^+}^{\alpha}}{(u_{Na^+}/u_{H^+})K_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\beta}+a_{H^+}^{\beta}} \qquad (2.4.18)$$

因为 K_{H^+,Na^+} 和 u_{Na^+}/u_{H^+} 是实验常数，所以把它们的乘积定义为电势选择性系数 $k^{pot}_{H^+,Na^+}$ 是很合适的：

$$E_m=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}^{\alpha}+k^{pot}_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\alpha}}{a_{H^+}^{\beta}+k^{pot}_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\beta}} \qquad (2.4.19)$$

如果 β 相内部充满溶液（成分不变），α 相是被测溶液，那么，电池的总电势是

$$E=\text{常数}+\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}^{\alpha}+k^{pot}_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\alpha}) \qquad (2.4.20)$$

这个表达式告诉我们，电池电势反映着被测溶液中的Na^+和H^+的活度，并且在这些物质之间的选择性程度是由$k^{pot}_{H^+,Na^+}$控制的，如果这个值小到足以使$k^{pot}_{H^+,Na^+}a_{Na^+}^{\alpha}$乘积比$a_{H^+}$值小得多的话，则膜基本上只对$H^+$响应。在这样的条件下，$\alpha$相和$m'$相之间的电荷交换完全由$H^+$来控制。

上面我们已经用式子表述了仅仅把Na^+和H^+看作活性离子的情况。玻璃膜也对其它离子有响应，例如Li^+，K^+，Ag^+和NH_4^+，相对响应性可以通过相当的电位选择性系数来表示。它们在很大程度上取决于玻璃的组成，不同类型的玻璃做的各种电极已在市场上销售。雷克尼茨（Rechnitz）(32)大致将它们分为三类：（a）pH电极，其选择性的顺序为$H^+ >>> Na^+ > K^+, Rb^+, Cs^+ \gg Ca^{2+}$。（b）钠敏装置，它的选择性顺序是$Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg K^+, Li^+ \gg Ca^{2+}$和（c）更为普遍的是阳离子敏感型电极，它的选择性范围较窄，$H^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+$，$Li^+ \gg Ca^{2+}$。

关于玻璃电极的设计、性能和理论方面有大量的文献可供参考对这个问题有兴趣的读者可以参看，以求得更深入讨论[25,27-34]。

2.4.3 其它的离子选择膜[29,34]

我们上面所讨论的原理也可应用于其它类型的商品选择性隔膜。通常把它们分成三类：

（a）固态膜　如玻璃膜就属于这种类型，其余的常见固体膜是在它们的表面上某些离子具有优先吸附趋势的电解质。

在固态膜中最突出的是LaF_3单晶膜，运用EuF_2掺杂，以便产生氟化物空位，从而借氟化物通过晶体而有离子电导。其表面选择性吸收F^-离子而实际上排除OH^-外的所有其它物质。

其它的固体膜是由不溶性盐的沉淀物制成的，例如$AgCl$，$AgBr$，AgI，Ag_2S，CuS，CdS和PbS。这些沉淀物通常压制成片或悬浮在聚合物骨架中。银盐通过可运动的Ag^+导电，但因为重金属硫化物的导电性不很好，所以它们通常和Ag_2S混合。这些膜的表面通常对组成盐的离子是敏感的，此外，对于那些与组分离子有形

成难溶沉淀物趋势的其它物质也是敏感的。例如：Ag_2S膜对Ag^+，S^{2-}和Hg^{2+}有响应。同样，AgCl膜对Ag^+，Cl^-，Br^-，I^-，CN^-和OH^-最敏感。

（b）液体离子交换剂　其典型的商品器件结构如图2.4.4所示。其中，疏水性液体膜被用来作为敏感元件。由于使用了可以使被测溶液渗入的多孔的亲脂隔膜，这膜内部装满的水溶液和被测水溶液之间物理上是稳定的。一个与隔膜的外边相接触的容器里装着这种液体。这种液体中溶入了对所研究的离子具有选择性的螯合剂，它们提供了选择性电荷穿越膜边界的机理。

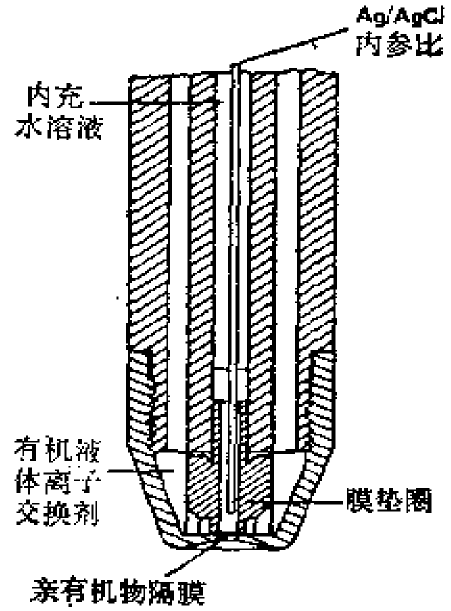


图 2.4.4　用液体膜的典型电极

基于这些原理的最重要的商品装置是钙选择电极，疏水性溶剂可以在几种物质中任选一种。其中，典型的是磷酸二辛基苯基酯。螯合剂一般是磷酸烷基酯的钠盐 $(RO)_2PO_2^-Na^+$，其中 R 是具有8～18个碳原子的脂肪族链。这种膜对Ca^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{2+}，Pb^{2+}，Cu^{2+}，四烷基铵离子是敏感的，但还对一些其它物质有较小的敏感程度。"水硬度"电极是以同一样螯合剂为基础的，但实际上要把它设计成对Ca^{2+}和Mg^{2+}的敏感度相等。

市场上也能买到用于阴离子，如NO_3^-，ClO_4^-和Cl^-的其它以液体离子交换剂为特征的商品体系。硝酸盐、高氯酸盐可分别用含有Ni^{2+}和Fe^{2+}的烷基化的1,10-二氮杂菲的络合物膜来进行检测。这三种离子在以季铵盐为基础的别的膜上都是活性的。最近，市场上已出售了几种基于液体离子交换剂的电极，在这些电极中，疏水性聚合物膜中固定住了螯合剂。这种设计比较坚固，而且经常显示出

优良的性能。

（c）中性载体　液体离子交换剂都是以带电的螯合剂为特征的。各种离子交换平衡在它们的工作中都起了一定的作用。另一种也是以稳定液体膜为特征的装置，它含有不带电的螯合剂。由于它们有选择地络合了某些离子，使得电荷有可能从膜的一侧传递到膜的另一侧，所以把它们称为中性载体。

现有的最重要的装置是钾选择电极，它一般含有天然的大环缬氨霉素（macrocycle valinomycin）作为二苯醚的中性载体。这种膜对K^+的选择性比对Na^+，Li^+，Mg^+，Ca^+或H^+的选择性高得多；但是对Rb^+和Cs^+的选择性程度与K^+一样高。看来选择性主要是建立在被络合的离子的大小与大环中的络合空位的体积相匹配的基础上。

2.4.4　气体敏感电极[35]

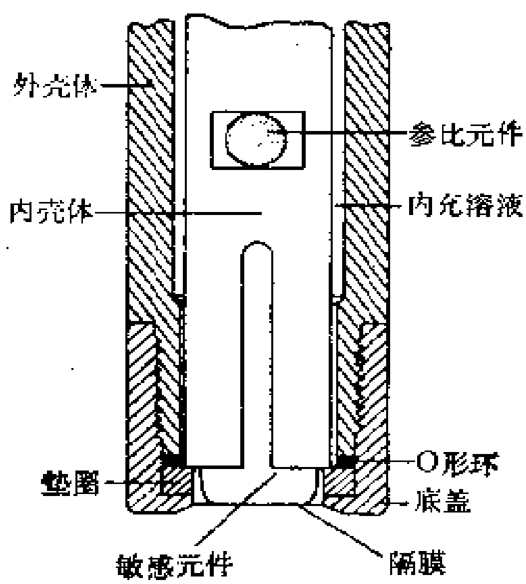


图 2.4.5　气体敏感电极

图 2.4.5 是一个典型的电势气体敏感电极的示意图。通常，这样的装置中包含有玻璃 pH 电极，而玻璃 pH 电极是用聚合物膜与被测溶液隔开的。在玻璃膜与聚合物膜之间是有少量的电解质溶液。少量的气体分子，例如SO_2，NH_3和CO_2，能透过此膜并与吸住的电解液接触而反应，造成 pH 的变化。而玻璃电极对酸度的变化发生响应。

在这里，我们应注意到著名的克拉克（Clark）氧电极与上述气体敏感电极是根本不同的[13,56]，但克拉克装置的结构与图2.4.5所示类似。在气体敏感电极中，用聚合物膜吸住正对着敏感表面的

电解质溶液。然而，其传感器是一个铂电极，所分析的信号是由于氧分子的还原所产生的法拉第稳态电流。

2.4.5 酶耦合装置[30,32,37,38]

近年来，利于酶催化反应的天然特征作为分析化学选择性检测基础的研究工作正在飞速发展。一种很有效的方法是用它作为电势传感器，其结构与图 2.4.5 所示的相似。它们的差异在于、在离子选择电极与聚合物隔膜之间的空隙里装满了被固定的酶的骨架。

例如，在交联的聚丙烯酰胺凝胶里，尿素酶可以保持住缓冲电解质。当电极浸入被测溶液中的时候，它对通过隔膜扩散进入凝胶的尿素具有选择性响应。这种响应的出现是由于尿素酶对过程的催化作用：

$$NH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2+H^++2H_2O \xrightarrow{\text{尿素酶}} 2NH_4^+ + HCO_3^- \tag{2.4.21}$$

所得到的 NH_4^+ 离子可以用阳离子敏感玻璃膜探测出来。另一方案可以用氨气敏感电极代替玻璃电极，这样可以减少来自 H^+，Na^+ 和 K^+ 的干扰。

在有关的研究文献中登载了许多这种基本方法实例。不同的酶提供一些简单物质的选择测定，例如葡萄糖（或用葡萄糖氧化酶），或者象 L－氨基酸（L－氨基酸氧化酶）一类的物质。近来的一些综述介绍了这个领域里的较全面的情况。

2.4 参考文献

1. The arguments presented here follow those given earlier by D. A. MacInnes ("The Principles of Electrochemistry," Dover, New York, 1961, pp. 110–113) and by J. J. Lingane ("Electroanalytical Chemistry," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1958, pp. 40–45). Experiments like those described here were actually carried out by H. Jahn (Z. *Physik. Chem.*, **18**, 399 (1895)).
2. I. M. Klotz, "Chemical Thermodynamics," Benjamin, New York, 1964.
3. J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1958, Chap. 3.

4. F. C. Anson, *J. Chem. Educ.*, 36, 394 (1959).
5. W. M. Latimer, "Oxidation Potentials," 2nd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.
6. F. D. Rossini et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties," *Nat. Bur. Stand. Circ.* 500, 1952, and succeeding publications from the Nat. Bur. Stand.
7. F. D. Rossini et al., "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds," American Petroleum Institute Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
8. "JANAF Thermochemical Tables," Dow Chemical Co., Nat. Bur. Stand. Institute of Applied Technology, Washington, 1965–.
9. D. J. G. Ives and G. J. Janz, Eds., "Reference Electrodes," Academic Press, New York, 1961.
10. J. N. Butler, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 7, 77 (1970).
11. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists," Wiley, New York, 1974.
12. D. Halliday and R. Resnick, "Physics," 3rd ed., Wiley, New York, 1978, Chap. 29.
13. *Ibid.*, Chap. 28.
14. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Vol. 2, Plenum, New York, 1970, Chap. 7.
15. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics," Academic Press, New York, 1967.
16. B. E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes," Ronald, New York, 1965, Chap. 13.
17. R. Parsons, *Mod. Asp. Electrochem.*, 1, 103 (1954).
18. J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc., London*, 112A, 129 (1926).
19. E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.*, 33, 842 (1929); 34, 1540 (1930).
20. D. A. MacInnes, "The Principles of Electrochemistry," Dover, New York, 1961, Chap. 13.
21. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *op. cit.*, Vol. 1, Chap. 4.
22. D. A. MacInnes, *op. cit.*, Chap. 4.
23. *Ibid.*, Chap. 18.
24. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *op. cit.*, Chap. 3.
25. R. G. Bates, "Determination of pH," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1973.
26. R. M. Garrels in "Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations," G. Eisenman, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, Chap. 13.
27. M. Dole, "The Glass Electrode," Wiley, New York, 1941.
28. G. Eisenman, Ed., "Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations," Marcel Dekker, New York, 1967.
29. R. A. Durst, Ed., "Ion Selective Electrodes," Nat. Bur. Stand. Spec. Pub. 314, U.S. Government Printing Office, Washington, 1969.
30. J. Koryta, "Ion-Selective Electrodes," Cambridge University Press, Cambridge, 1975.

31. G. A. Rechnitz, *Chem. Engr. News*, **45** (25), 146 (1967).
32. R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **50**, 17R (1978). This article is the latest in the series of biennial reviews on ion-selective electrodes published in *Analytical Chemistry*. Past articles in the series are also useful, and future contributions can be expected.
33. N. Lakshminarayanaiah in "Electrochemistry," (A Specialist Periodical Report), Vols. 2, 4, and 5; G. J. Hills (Vol. 2); and H. R. Thirsk (Vols. 4 and 5); Senior Reporters, The Chemical Society, London, 1972, 1974, and 1975.
34. H. Freiser, "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry," Plenum, New York, 1979.
35. J. W. Ross, J. H. Riseman, and J. A. Krueger, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
36. L. C. Clark, Jr., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **2**, 41 (1956).
37. G. G. Guilbault, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 727 (1971).
38. G. A. Rechnitz, *Chem. Engr. News*, **53** (4), 29 (1975).

2.6 习　　题

2.1 试设计能发生下列反应的电化学电池。如果需要液体接界，请在电池简图中适当地标出，但可忽略他们的影响。

(a) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

(b) $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O$

(c) $2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + Pb + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$

(d) $An^{-\cdot} + TMPD^{+\cdot} \rightleftharpoons An + TMPD$（在乙腈中，An和 $An^{-\cdot}$是蒽和它的阴离子自由基，而$TMPD^{+\cdot}$是 N,N,N',N'-四甲基-对苯二胺和它的阳离子自由基。设计时请利用在附录 C.2 给出的蒽在 DMF(N,N-二甲基酰胺)溶液中的电势。

(e) $2Ce^{3+} + 2H^+ + BQ \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + H_2Q$（水溶液，试中 BQ 是对苯醌，而$H_2Q$是对氢醌）

(f) $Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI$（水溶液）

(g) $3I_3^- + 2Fe \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 9I^-$（水溶液）

(h) $Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-}$（水溶液）

(i) $Cu^{2+} + Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + Cu$（水溶液）

(j) $An^{-\cdot} + BQ \rightleftharpoons BQ^{-\cdot} + An$（在$N,N$-二甲基甲酰胺中，这里 BQ，An和 $An^{-\cdot}$的含义已在上面给出，$BQ^{-\cdot}$是对苯醌的阴离子自由基。设计时请采用附录 C.2给出的BQ在乙腈中的电势。）

在每个电池的电极上发生什么半反应？在每一种情况下，标准电池电势

是多少？哪一个电极是负极？如果净反应是由左到右，电池是以电解槽工作呢？还是以原电池工作？在每种情况下，判断必须与化学直觉知识一致。

2.2 人们已研究了某些烃类和一氧化碳有可能用来作为燃料电池的燃料。试由参考文献（6～9）的热力学数据推导出25℃时下列反应的$E^{0\prime}$：

（a）$CO(g)+H_2O(l)\longrightarrow CO_2(g)+2H^++2e$

（b）$CH_4(g)+2H_2O(l)\longrightarrow CO_2(g)+8H^++8e$

（c）$C_3H_8(g)+4H_2O(l)\longrightarrow 2CO_2(g)+14H^++14e$

（d）$C_2H_2(g)+4H_2O(l)\longrightarrow 2CO_2(g)+10H^++10e$

虽然不能建立可逆的电动势（为什么不能呢？），但当这样的半电池与标准的氧半电池配合时（在酸溶液中），在理想情况下，哪个能产生最高的电池电压？上述哪一种燃料，每摩尔燃料氧化时能产生最高的净功？哪一种应给出每克燃料最大的净功？

2.3 试设计一个电池，使总电池反应如下：

$$2Na^++2Cl^-\longrightarrow 2Na(Hg)+Cl_2\ （水溶液）$$

式中Na(Hg)是汞齐的符号。该反应能否是自发进行？其标准自由能变化是多少？取Na(Hg)的标准自由能为-85KJ/mol。从热力学的观点来看，在你所设计的电池的阴极上应有更容易发生的另一个反应，这个反应是什么？可以看出，上面所写出的反应具有令人满意的电流效率，为什么？你所设计的电池有经济价值吗？$T=298$K

2.4 在下列体系（假设所有体系都是水溶液）中，电池反应是什么？它们的电动势是多大？这些反应是自发的吗？

（a）$Ag/AgCl/K^+,Cl^-(1M)/Hg_2Cl_2/Hg$

（b）$Pt/Fe^{3+}(0.01M),Fe^{2+}(0.1M),HCl(1M)//Cu^{2+}(0.1M),HCl(1M)/Cu$

（c）$Pt/H_2(1\ atm)/H^+,Cl^-(0.1M)//H^+,Cl^-(0.1M)/O_2(0.2atm)/Pt$

（d）$Pt/H_2(1\ atm)/Na^+,OH^-(0.1M)//Na^+,OH^-(0.1M)/O_2(0.2\ atm)/Pt$

（e）$Ag/AgCl/K^+,Cl^-(1M)//K^+,Cl^-(0.1M)/AgCl/Ag$

（f）$Pt/Ce^{3+}(0.01M),Ce^{4+}(0.1M),H_2SO_4(1M)//Fe^{2+}(0.01M),Fe^{3+}(0.1M),HCl(1M)/Pt$

2.5 试对于习题2.4中的（f）部分所示的电池进行讨论。当原电池放电结束达到平衡状态时，体系的组成应是什么？电池的电势应为多少？每一个电极的电势对NHE应为多少？对SCE应为多少？$T=298$K。假设电池两

边的体积相等。

2.6 为了求得 $PbSO_4$ 的溶度积，试设计一个电池并由相应的 E^0 值计算出溶度积。$T=298K$

2.7 试由习题2.1(a)的反应所组成的电池的参数求水的离解常数。$T=298K$。

2.8 设有如下电池

$$Cu/M/Fe^{2+},Fe^{3+}//H^+,Cl^-/AgCl/Ag/Cu'$$

是否只要M（例如石墨、金、铂等）在化学上是惰性的，电池电势就与M的本性无关？试用电化学势来证明你的观点。

2.9 已知标准氢电极的半电池是

$$Pt/H_2(a=1)/H^+(a=1)\ (溶液)$$

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+(溶液)+2e(pt)$$

试证明：即使取电池半反应的电动势为零，铂和溶液之间的电势差即，$\phi^{Pt}-\phi^{S}$，也不等于零。

2.10 试提出采用别的半反应的线性组合以获得另一个新的半反应的标准电势时的热力学上充分的根据。对于下面的两个例子，试计算 E^0 值。$T=298K$。

（a）$CuI+e \rightleftharpoons Cu+I^-$

（b）$O_2+2H^++2e \rightleftharpoons H_2O_2$

已知	E^0，V（对于NHE）
$Cu^{2+}+2e \rightleftharpoons Cu$	0.337
$Cu^{2+}+I^-+e \rightleftharpoons CuI$	0.86
$O_2+4H^++4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$H_2O_2+2H^++2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77

2.11 试用表2.3.3开头的两个浓度，计算式2.3.44中盐桥两边各个液体接界电势。在每种情况下，两个电势之和是多少？与表中所列的对应值进行比较，情况如何？$T=298K$。

2.12 确定下列情况的接界电势：

（a）$HCl(0.1M)/NaCl(0.1M)$

（b）$HCl(0.1M)/NaCl(0.01M)$

（c）$KNO_3(0.01M)/NaOH(0.1M)$　　（T=298K）

（d）$NaNO_3(0.1M)/NaOH(0.1M)$

2.13 我们通常看到，用pH计可以直接读至0.001pH。在比较一种试验溶液与另一种试验溶液的pH值时，试评定这些读数的准确度，并说明在测量

一种溶液的pH值的微小变化（如在滴定过程中）时的这些读数的意义。

2.14 下列$K_{Na^+}^{pot}$的数值对于钠选择玻璃电极中的干扰物i来说是很有代表性的：K^+，0.001；NH_4^+，10^{-3}；Ag^+，300；H^+，100。试计算若能引起10%误差时的每一干扰物的活度。并由电势测定确定Na^+的活度为$10^{-3}M$。

2.15 对于液体膜电极来说，Na_2H_2EDTA是一种好的离子交换剂吗？Na_2H_2EDTA-R如何？式中R表示C_{20}烷基取代基。它为什么好，或为什么不好？

2.16 试说明正在发展中的直接用电势测定不带电物质的选择电极的可行性。

第三章　电极反应动力学

在第一章中，我们已确定了电极反应的净速度 v 和电流之间的比例关系。具体地说，就是 $v=i/nFA$。我们也已经知道，对于一个已知的电极过程，在某些电势区没有电流，而在另外一些电势区，则有不同程度的电流流过。反应速度是电势的强函数，因此，为了准确地描述界面电荷传递动力学，我们需要一个与电势有关的速度常数。

在这一章里，我们的目的是要建立一个能够定量地解释所观察到的电极动力学行为与电势和浓度关系的理论。一旦建立了这样的理论，它就将经常帮助我们理解新情况下的动力学效应。首先，我们要简要地回顾一下均相动力学的某些概念，因为这些概念既可提供熟悉的起始依据，又可提供通过类推方法建立电化学动力学理论的基础。

3.1　均相动力学回顾

3.1.1　动 态 平 衡

假设两种物质 A 和 B 之间进行着简单的单分子基元反应❶

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B \tag{3.1.1}$$

两个基元反应始终是活化的，正反应过程的速度为 $v_f(m/\sec)$，即

$$v_f = k_f C_A \tag{3.1.2}$$

而逆反应过程的速度是

❶ 一个基元反应描述一个真实的、独立的化学过程。一般写出来的许多化学反应并非基元反应，因为产物转变为反应物的过程包括了几个可区分开的步骤，而每个步骤才是基元反应，这些基元反应构成了总反应的机理。

$$v_b = k_b C_B \quad (3.1.3)$$

速度常数k_f和k_b的因次是sec^{-1}，我们很容易证明这两个速度常数分别为A和B平均寿命的倒数（习题3.6）。A转变为B的净转化速度是

$$v_{net} = k_f C_A - k_b C_B \quad (3.1.4)$$

在平衡态时，净转化速度为零，所以

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \frac{C_B}{C_A} \quad (3.1.5)$$

因此，和热力学一样，动力学理论也能预测平衡时恒定的浓度比。

任何动力学理论都要求这种一致性。即在平衡范围内，动力学方程式必须变成热力学形式的关系式，否则，动力学图象就不真实。动力学描述了通过整个体系的物质流量的演变过程，包括达到平衡和平衡状态的动力学保持两种情况。热力学则仅描述平衡状态。除非从动力学和热力学的观点看平衡状态的特性是一致的，否则，一般说来，对体系的理解就不是完善的。

在另一方面，热力学一点也没有谈及关于维持平衡所需要的机理，而动力学却定量地描述了复杂的平衡。在上述例子中，平衡并不以A转化成B（或B转化成A）的速度等于零为特征，而是两者的速度相等。有时，我们称它们为反应的交换速度v_0：

$$v_0 = k_f (C_A)_{eq} = k_b (C_B)_{eq} \quad (3.1.6)$$

在下面，我们将看到交换速度的概念在处理电极动力学中所起的重要作用。

3.1.2 阿累尼乌斯（Arrhenius）方程和势能面[1,2]

实验事实表明，在溶液相中的大多数反应，其速度常数随温度变化有一共同的方式，几乎都是$\ln k$与$1/T$成线性关系。阿累尼乌斯首先认识到这一行为的普遍性，并提出速度常数表达式：

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (3.1.7)$$

式中E_A具有能量的因次。由于指数因子很容易使人想到用热能克服高的能垒，E_A的概率，因此，参数E_A被称为活化能。系数A一般

称为 A 因子或频率因子。后者的名称是根据对能垒的解释而得来的。如果这个指数说明克服能垒的概率，那么 A 必然与试图超越能垒的频率有关。虽然这些想法仍然是过于简化，但它们概括了事实的本质，并且对于人们在头脑中建立起一个反应途径的概念是有益的。

活化能概念导出了一个沿着反应途径用势能来表示的反应历程的图象，图 3.1.1 所示的就是其中一例。在一个简单的单分子过程中，例如，均二苯代乙烯的顺-反异构作用，反应途径可以是一个容易判明的分子参量，如在均二苯代乙烯中围绕中心双键旋转的绕角。一般说来，反应历程应表达在多维面上沿着一条复杂、有利的途径的进行，多维面描述了体系中势能与所有独立位置坐标的函数关系。多维面上的一个区域对应着一种构型，我们称它是“反应物”结构；另一个区域对应着另一种构型，我们称之为“产物”结构。两者在能面上都必须占据在最低值，因为只有这样才是具有长寿命的唯一分布。虽然另外的构型也有可能，但它必然处于能量较高的位置，从而缺乏稳定所需的最低能量。

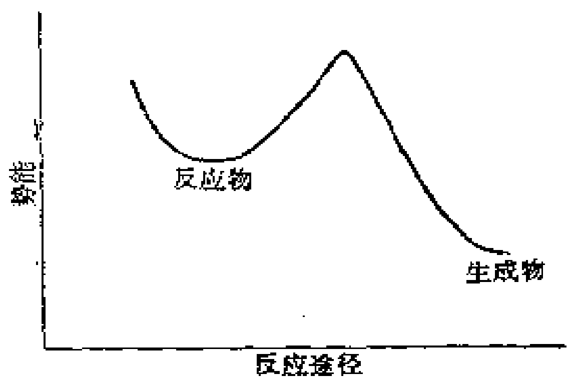


图 3.1.1 反应过程中势能变化简图

当发生反应时，坐标从反应物部分变化到生成物部分。因为图线沿着反应途径接连有两个最低值，反应物能量必然要升高，越过一个最高值，然后落在生成物区域。常常把在两个能谷之上的最高值的高度视为活化能，$E_{A,f}$ 和 $E_{A,b}$ 分别为正方向反应和逆方向反应的活化能。

我们可以用另一个符号来表示这种概念，即 E_A 是从一个最小值变化到最大值时内能的变化，具有能量最大值的化合物称为过渡状态或活化络合物，我们可用 $\Delta E^{\ddagger}$ 来表示它。活化焓 $\Delta H^{\ddagger}$，本应是 $\Delta E^{\ddagger}+\Delta(PV)^{\ddagger}$，但是在凝聚相反应中，$\Delta(PV)$ 这一项通常可以忽略不计。因此，$\Delta H^{\ddagger}\approx\Delta E^{\ddagger}$。这样，阿累尼乌斯方程式可以改

写为

$$k=Ae^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \qquad (3.1.8)$$

我们也可以随意把系数A改用$A'e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$的乘积，因为这个包含有标准活化熵$\Delta S^{\ddagger}$的指数只是个无因次常数。因而

$$k=A'e^{-(\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger})/RT} \qquad (3.1.9)$$

$$k=A'e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \qquad (3.1.10)$$

式中$\Delta G^{\ddagger}$是标准活化自由能。这个关系式和（3.1.8）式一样，实际上是阿累尼乌斯方程式（3.1.7）的等效表达方式，而阿累尼乌斯方程式本身是实际情况的经验概括。方程式（3.1.8）和（3.1.10）是由（3.1.7）推导得来的，只不过在解释中我们应用这个现象常数E_A。至于取决于动力学专门理论方面的内容我们迄今还什么也没有谈到。

3.1.3 活化络合物理论[1~3]

为了尽可能有力地阐明控制反应速度的因素，已经创立了许多动力学理论，这些理论的首要目的是通过定量的分子特性来预测具体的化学体系的A值和E_A值。通常适用于电极动力学的重要的、具有普遍性的理论是活化络合物理论，也称之为绝对速度理论或过渡状态理论。

这种方法的中心思想是：反应通过一个非常明确的活化络合物进行（如图3.1.2所示）。由反应物变成络合物时标准自由能的变化是$\Delta G_f^{\ddagger}$，而络合物比生成物的能量高$\Delta G_b^{\ddagger}$。

下面，我们来研究（3.1.1）式的体系。在这个体系中有两种物质A和B，两者间发生单分子反应。首先，我们集中讨论特殊条件下的情况，即整个体系—A、B和所有其它构型都是处在热平衡状态。对于这种情况，用下列两个式子均可由活化自由能计算出络合物的浓度。

$$\frac{[\text{络合物}]}{[\text{A}]}=e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} \qquad (3.1.11)$$

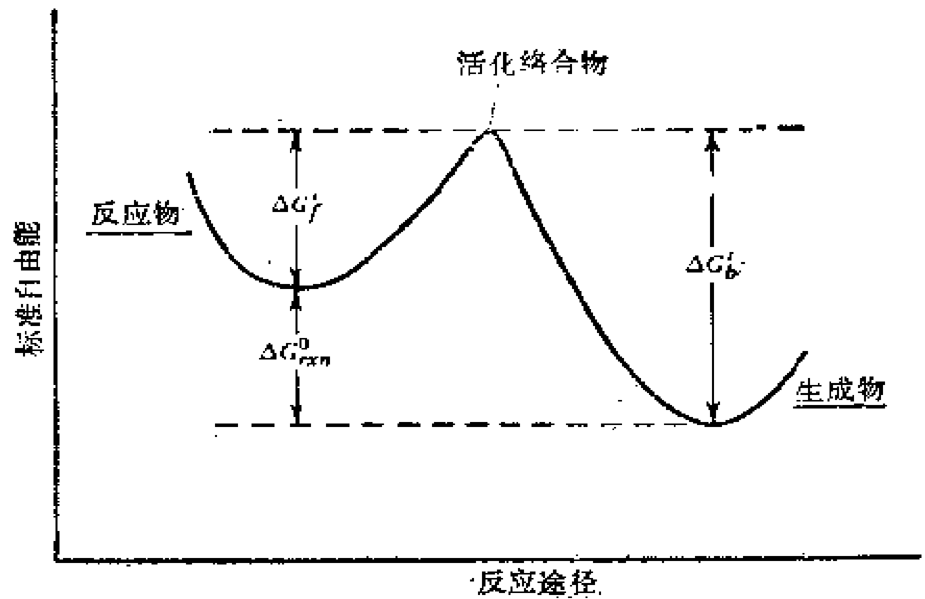


图 3.1.2 反应过程中自由能的变化。活化络合物是具有最大自由能的构型

$$\frac{[\text{络合物}]}{[\text{B}]}=e^{-\Delta G_b^{\ddagger}/RT} \qquad (3.1.12)$$

这些络合物分解成A或B时的总速度常数为k'，它们可分为四个部分：（a）由A生成的物质复原为A，f_{AA}，（b）由A所产生的物质分解成B，f_{AB}，（c）由B产生的物质分解成A，f_{BA}，（d）由B所产生的物质复原成B，f_{BB}。这样，A转变成B的净速度是：

$$k_f[\text{A}]=f_{AB}k'[\text{络合物}] \qquad (3.1.13)$$

而B转变成A的净速度是：

$$k_b[\text{B}]=f_{BA}k'[\text{络合物}] \qquad (3.1.14)$$

由于在平衡状态下我们要求$k_f[\text{A}]=k_b[\text{B}]$，所以$f_{AB}$和$f_{BA}$必须相等。在这个理论的最简单模式中，$f_{AB}$和$f_{BA}$各占1/2。这个假设意味着$f_{AA}=f_{BB}\simeq 0$；因此，并没有认为络合物复原为原始状态。相反地认为，达到活化构型的任何体系将都传输（其效率为1）到与原始状态相对的生成物。在一个适用性更大的式子中，系数f_{AB}和f_{BA}都等于$\kappa/2$，式中κ是传输系数，其值可取0～1之间。

将（3.1.11）和（3.1.12）式中的络合物浓度分别代入（3.1.13）和（3.1.14）式中，可以推导出速度常数：

$$k_f=\frac{\kappa k'}{2}e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} \tag{3.1.15}$$

$$k_b=\frac{\kappa k'}{2}e^{-\Delta G_b^{\ddagger}/RT} \tag{3.1.16}$$

可以用统计力学来预计 $\kappa k'/2$。通常，这个值的大小取决于络合物所在区的能面的形状。而且，对于简单的情况来说，可以表明 k' 为 $2kT/h$，式中 k 和 h 是波尔兹曼（Boltzmann）常数和普朗克（Planck）常数。这样，速度常数（方程式3.1.15和3.1.16）均可表示为如下形式：

$$k=\kappa\frac{kT}{h}e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \tag{3.1.17}$$

这个公式是最常见的由活化络合物理论来预断速度常数的方程式。

为了得到(3.1.17)式，我们只研究处于平衡状态的体系。这时重要的是要注意，对于一个基元过程来说，在给定温度下速度常数是一个定值，它与反应物和生成物的浓度无关。因此，(3.1.17)式是个通式。如果这个式子适用于平衡态，那么它也将适用于远离平衡的状态。虽然在推导公式时用到平衡的假设，但它对方程式的适用范围并不起限制作用。

3.2　电极反应的实质[4~12]

在上面我们已提到，任何动力学过程的准确的动力学图象，在平衡极限条件下必然能给出一个热力学形式的方程式。对于一个电极反应来说，平衡状态可以用能斯特方程式来描述，它把电极电势与参加反应的物质的本体浓度联系起来。在一般情况下：

$$\mathrm{O}+ne\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}\mathrm{R} \tag{3.2.1}$$

这个方程式是：

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O^*}{C_R^*} \qquad (3.2.2)$$

式中C_O^*和C_R^*是溶液本体浓度，$E^{0'}$是形式电势。在相应的条件下，任何电极动力学理论必然预示这一结果。

我们也需要用这个理论来解释在各种情况下所观察到的电流与电势之间的依赖关系。在第一章里，我们已经看到电流常常全部或部分地被电极反应物传递到电极表面的速度所限制。这种限制与界面动力学理论无关。此外，在低电流和有效搅拌的情况下，物质的传递就不是决定电流的因素，这时，电流的大小严格地受界面动力学所控制。对这种体系的早期研究表明，电流往往与超电势 η 成指数关系，即：

$$i = a' e^{\eta/b'} \qquad (3.2.3)$$

或正如塔菲尔（Tafel）在1905年所给出的：

$$\eta = a + b\log i \qquad (3.2.4)$$

一个成功的电极动力学模型必须能解释塔菲尔方程式（3.2.4）式在大多数场合的正确性。

我们从反应式（3.2.1）所表示的既有正方向也有逆方向的反应途径开始讨论。正方向分量进行的速度是 v_f，它必须与物质O的表面浓度成正比。$C_O(x, t)$ 表示在离开电极表面的距离为 x 处、在时间 t 时物质O的浓度，因此，表面浓度为$C_O(0,t)$。联系正方向反应速度与$C_O(0,t)$的比例常数就是速度常数k_f。

$$v_f = k_f C_O(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \qquad (3.2.5)$$

因为正反应是一个还原反应，所以阴极电流i_c，与v_f成正比。同理，逆反应也有如下关系式：

$$v_b = k_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \qquad (3.2.6)$$

式中i_a是总电流的阳极分量。这样，净反应速度是

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) = \frac{i}{nFA} \qquad (3.2.7)$$

我们可以得到如下式子：

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)] \qquad (3.2.8)$$

应该注意到：异相反应与均相反应的描述是不同的。例如，异相体系的反应速度指的是单位界面积上的，因此，其因次为mol·sec⁻¹·cm⁻²。如果作用浓度用mol/cm³来表示，则异相反应速度常数的因次是cm/sec。因为界面只能受其最靠近的环境所控制，所以速度表达式中的浓度总是指表面浓度，它可以与溶液相的本体浓度不同。还可以清楚地见到，参加异相氧化还原反应的任何物质的动力学行为都会受到界面电势差的强烈影响。

对于电极反应来说，电势差是可以控制的，而且我们希望预示电势差是控制k_f和k_b的正确途径。在下面两节中，将介绍解决这个问题的两种不同的方法。对反应（3.2.1）来说，这两种方法都得到同样的结果，即

$$k_f = k^0 e^{-\alpha nf(E-E^{0'})} \qquad (3.2.9)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})} \qquad (3.2.10)$$

式中$f = F/RT$，k^0和α是可变参数，它们分别称为标准速度常数和传递系数。这些结果和由此得出的推论一般称为巴特勒-弗立默尔（Butler-Volmer）电极动力学公式，以纪念这一领域的先驱者[13,14]。

3.3 根据自由能曲线建立的模型[7,9,15,16]

在3.1节中我们已看到，可以设想反应是沿着能面上的一根连接反应物构型与生成物构型的反应途径进行的。这个想法也可以用到电极反应上，而且该能面的形状证明是电极电势的函数，这一点可以从所研究的反应来具体说明：

$$Na^+ + e \underset{}{\overset{Hg}{\rightleftharpoons}} Na(Hg) \qquad (3.3.1)$$

反应式中的Na^+是溶入乙腈或二甲基甲酰胺中的。我们可取钠原子核离开界面的距离为反应途径。那么，自由能沿着反应途径的分布应与图3.3.1*a*相似。图的右方标出了$Na^+ + e$，这个构型具有的能

28

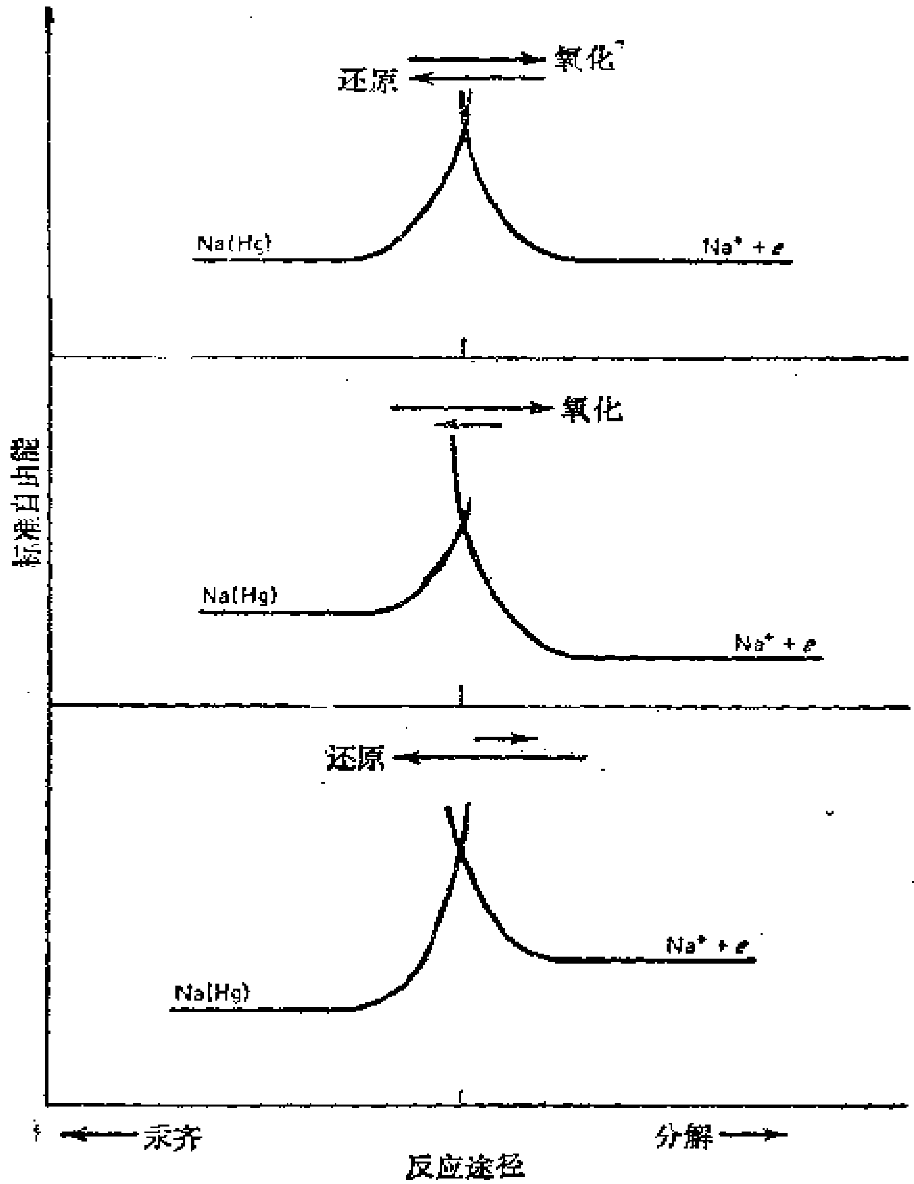


图 3.3.1　在法拉第过程中，自由能变化的简单示意图。(*a*) 在平衡电势时。(*b*) 在比平衡电势更正的电势时。(*c*) 在比平衡电势更负的电势时

量几乎与在溶液中的原子核的位置无关，除非离子与电极靠得很近，致使它部分或全部地去溶剂化。在图左方的构型相当于溶解在汞中的钠原子。在汞相中，能量的大小与原子的位置关系不大，但

是如果原子离开汞相内部，它的能量将会升高，因为有利的汞-钠之间的相互作用减小了。与这些反应物和产物构型相对应的曲线在活化络合物处相交，氧化和还原反应能垒的高度决定着它们的相对速度。由图3.3.1 *a* 可以看出，当速度相等时，体系处于平衡，其电势是E_{eq}。

现在，假设电势变化到较正值，其结果是降低了电子的相对能量，因此，与$Na^{+}+e$对应的曲线，相对于与Na(Hg)对应的曲线来说，就要下降。其位置就象图3.3.1 *b* 所示。因为还原反应的能垒升高了，而氧化反应的能垒降低了，故净转化是 Na(Hg) 转变为 $Na^{+}+e$。若把电势调节到比E_{eq}更负的值，则电子的能量就要升高，且使$Na^{+}+e$的曲线移至如图3.3.1 *c* 所示的较高能量的位置。相对于E_{eq}的状态来说，由于还原反应的能垒降低了，而氧化反应的能垒升高了，就有净阴极电流流过。这些论述定性地表明了电势对电极反应的净速度和电极反应方向的影响。更进一步地研究这个模型，我们可以得到一个定量的关系式。

现在，让我们进一步讨论一般的电极过程

$$O+ne\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}R \tag{3.3.2}$$

并假设沿着反应途径的自由能分布是图3.3.2所示的一般形状。对于远离活化络合物处的这种分布的形状，我们了解与否并不重要。我们进而假设实线相应于电极电势为 0 伏（任意方便的实验标度）。在该电势处阴极和阳极的活化能分别为 $\Delta G_{0c}^{\ddagger}$ 和 $\Delta G_{0a}^{\ddagger}$。

当电势值变化到E时，在这个电极上电子的相对能量变化为$-nFE$；因此，$O+ne$曲线向上移动nFE或向下移动 nFE。图上的虚线表示正E的影响。显而易见，这时，氧化反应的能垒$\Delta G_{a}^{\ddagger}$，比$\Delta G_{0a}^{\ddagger}$ 减小了总能量变化的一个份数，我们令那部分为$1-\alpha$，在这里，α 可以在 0 到 1 的范围内变化，这要看定义区域的形状。于是

$$\Delta G_{a}^{\ddagger}=\Delta G_{0a}^{\ddagger}-(1-\alpha)nFE \tag{3.3.3}$$

只要简要地研究一下图3.3.2就可以得知，在电势E处，阴极能垒$\nabla G_{c}^{\ddagger}$ 比 $\Delta G_{0c}^{\ddagger}$ 高αnFE；所以

$$\Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + \alpha nFE \qquad (3.3.4)$$

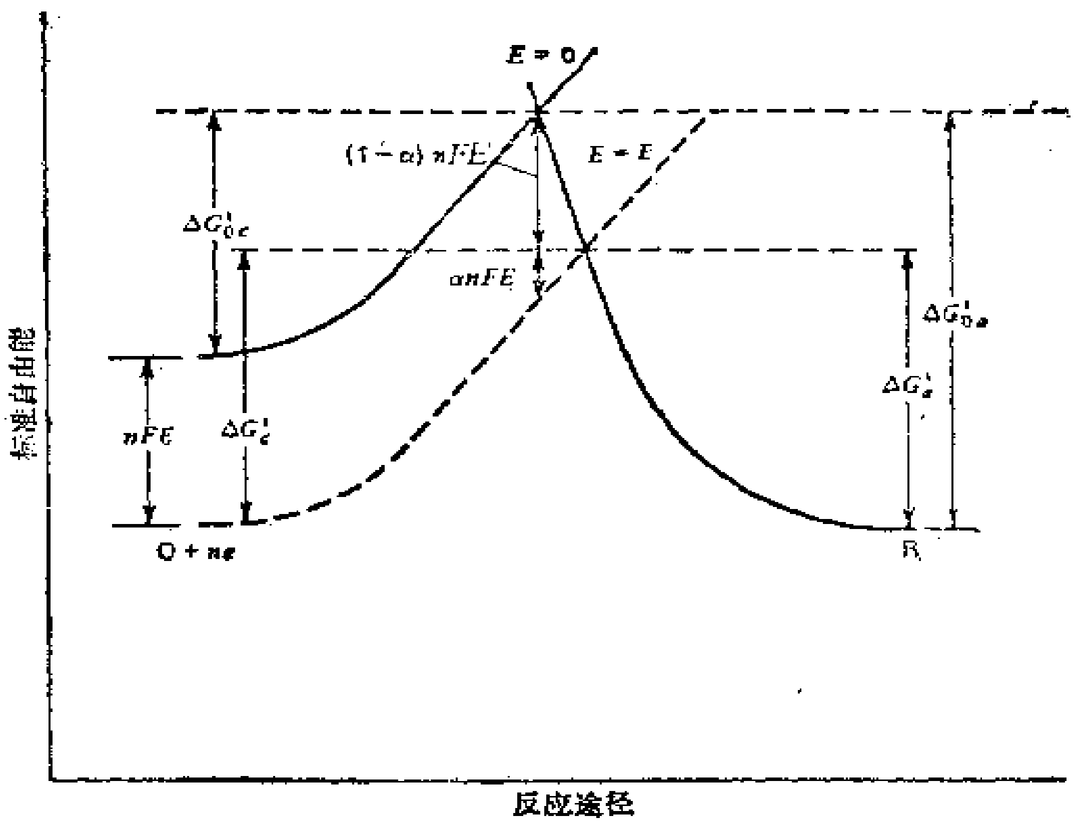


图 3.3.2 电势变化对氧化反应和还原反应活化自由能影响的详细图解

现在，让我们假设速度常数 k_f 和 k_b 可以用阿累尼乌斯公式来表示：

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_c^{\ddagger}/RT} \qquad (3.3.5)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_a^{\ddagger}/RT} \qquad (3.3.6)$$

将活化能公式 (3.3.3) 和 (3.3.4) 代入可得：

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_{0c}^{\ddagger}/RT} e^{-\alpha nfE} \qquad (3.3.7)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_{0a}^{\ddagger}/RT} e^{(1-\alpha)nfE} \qquad (3.3.8)$$

式中 $f = F/RT$。这两个式子的前两个因子的积与电势无关，且等于当 $E = 0$(按此时采用的电势标度)时的速度常数。我们用 k_f^0 或 k_b^0 来

表示；则❶

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha nfE} \tag{3.3.9}$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha)nfE} \tag{3.3.10}$$

现在，我们来研究当溶液中$C_O^* = C_R^*$时，界面与溶液处于平衡态的特殊情况。这样，$E = E^{0'}$和$k_f C_O^* = k_b C_R^*$，这意味着$k_f = k_b$，即

$$k_f^0 e^{-\alpha nfE^{0'}} = k_b^0 e^{(1-\alpha)nfE^{0'}} = k^0 \tag{3.3.11}$$

我们给k^0一个专用名称——标准速度常数❷。它就是在$E^{0'}$时k_f和k_b的值。用方程式(3.3.11)代入(3.3.9)式和(3.3.10)式中的k_f^0和k_b^0，最终可以导出与（3.2.9）式和（3.2.10）式相同的结果：

$$k_f = k^0 e^{-\alpha nf(E-E^{0'})} \tag{3.3.12}$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})} \tag{3.3.13}$$

把这两个关系式代入（3.2.8）式便可得到完整的电流一电势特性关系式：

$$i = nFAk^0[C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E-E^{0'})} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}] \tag{3.3.14}$$

这个关系式非常重要，任何需要考虑异相动力学的问题都可以用上式或由上式推导的演变式来处理。我们将在3.5节中讨论它的某些细节。

k^0的物理意义是非常明瞭的。简要地说，它是氧化还原偶的动力学难易程度的一个量度。一个体系的k^0较大，说明它达到平衡较快。反之，体系的k^0较小，则达到平衡较慢。所测得的最大标准速度常数为1到10cm/sec。它是在一些特别简单的电子传递过程中测得的。例如，许多芳香烃（如取代蒽、芘、苝）的还原和氧化作用生成相应的阴离子和阳离子自由基就属于这一类[17~19]。这些过程只包含电子的传递和再溶剂化。在分子形式中看不出有明显

---

❶ 在其它的电化学文献中，有的将k_f和k_b用k_c和k_a或k_{ox}和k_{red}的符号来表示的。在所用的电势标度E＝0时，速度常数的相应符号为k_c^0和k_a^0或k_{ox}^0和k_{red}^0。有时候动力学方程式用一个互余的传递系数$\beta = 1-\alpha$来表示。

❷ 在电化学文献中，标准速度常数有的也写为$k_{s,h}$或k_s，有时还称之为固有的速度常数。

的变化。与此相类似，形成汞齐的某些电极过程〔例如，$Na^+/Na(Hg)$，$Cd^{2+}/Cd(Hg)$和Hg_2^{2+}/Hg偶〕也相当容易进行[20~21]。由于电子传递而涉及显著的分子重排是较复杂的反应，如氧分子还原成过氧化氢或水，及质子还原成氢分子的反应可能是很缓慢的[20~22]。许多这样的体系都包含多步骤机理，这将在3.6节中进行更详细的讨论。曾有报导[23~26]，k^0值低于10^{-9}cm/sec；因此，在动力学的难易程度方面，电化学涉及到10个数量级以上的范围。

应注意到，即使k^0很小，如采用一个离$E^{0'}$较远的电势，k_f和k_b值仍可能很大。实际上，用电的方式提供的活化能驱动着反应。这一概念将在3.5节中进行深入探讨。

传递系数α是能垒对称性的量度，这一点可以通过相交处的几何图形来讨论α值得到进一步阐述。（如图3.3.3所示）若曲线基本上是直线，则角θ和ϕ可由下列式子来定出

$$\tan\theta = \alpha nFE/x \tag{3.3.15}$$

$$\tan\phi = (1-\alpha)nFE/x \tag{3.3.16}$$

因此

$$\alpha = \frac{\tan\theta}{\tan\phi + \tan\theta} \tag{3.3.17}$$

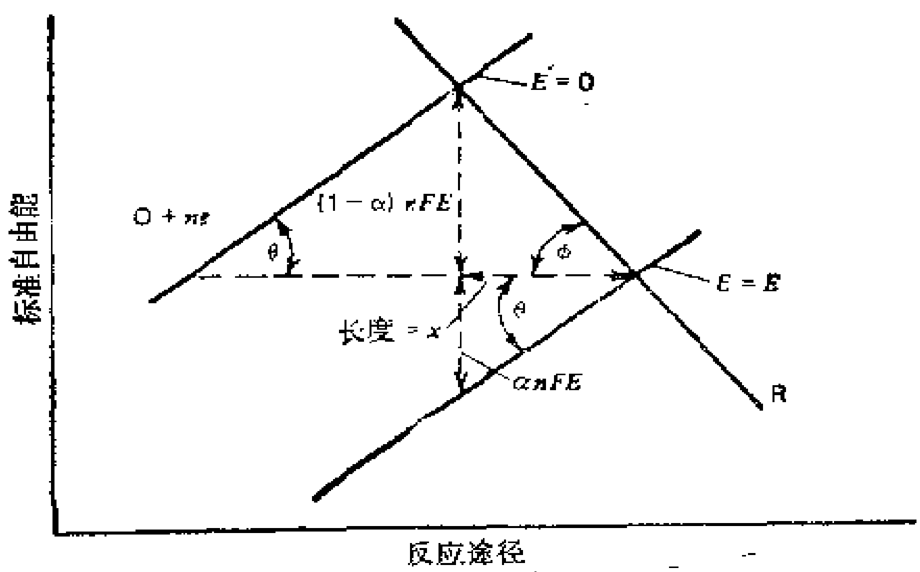


图 3.3.3　传递系数与自由能曲线相交角的关系

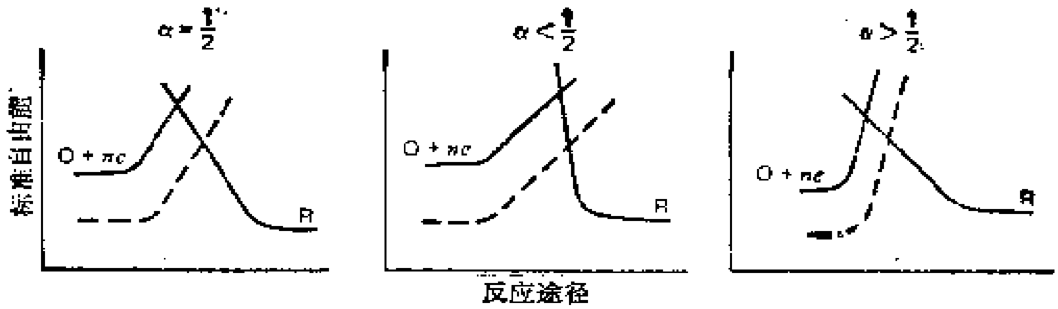


图 3.3.4 传递系数作为反应能垒对称性的标志

如图3.3.4所示，如果是对称相交，即 $\phi=\theta$，则 $\alpha=\dfrac{1}{2}$，否则，$0\leqslant\alpha\leqslant\dfrac{1}{2}$ 或 $\dfrac{1}{2}\leqslant\alpha\leqslant 1$。在大多数体系中，$\alpha$ 值处于0.3至0.7之间，在没有进行实际测量的情况下，α 值通常可以近似取0.5。

如果在所研究的电势区范围内自由能曲线不是直线，那么 α 值将是一个与电势有关的因子，因为角 θ 和 ϕ 取决于交点的具体位置，而交点位置本身又受控于电势（见6.7.3节）。

3.4 根据电化学势建立的动力学模型[5,8,10,27~29]

在这一节里，我们采用另一种方式来论述电极过程动力学。虽然这种方式的结果和上一节所得到的是一样的，但这种表达的方式对于复杂的电极过程更为方便，这些复杂的电极过程可能要求考虑双电层的影响或一些界面反应的后果。有关这种方式的应用的更详尽的讨论可在引用的文献中查找。

我们来讨论一个简单的过程：

$$O^z + ne \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R^{z'} \tag{3.4.1}$$

式中 z 和 z' 是溶解在电解液中的O和R离子所带的电荷。显然，$z-n=z'$。和3.3节中一样，假设速度常数 k_f 和 k_b 遵循阿累尼乌斯公式，为了与文献中一致，我们还加了进一步假设，即两个速度常数都服从简化的活化络合理论中的预断（见3.1节），即

$$k_f=\frac{kT}{h}\cdot e^{-\overline{\Delta G}_f^{\ddagger}/RT} \tag{3.4.2}$$

$$k_b=\frac{kT}{h}\cdot e^{-\overline{\Delta G}_b^{\ddagger}/RT} \tag{3.4.3}$$

式中活化自由能$\overline{\Delta G}_f^{\ddagger}$和$\overline{\Delta G}_b^{\ddagger}$上面加一横线，表明它们与界面电势差有依赖关系。换言之，它们是电化学活化自由能，它们可以象2.2节中所阐述的那样被分成化学组分和电组分：

$$\overline{\Delta G}_f^{\ddagger}=\Delta G_f^{\ddagger}+(\Delta G_f^{\ddagger})_e \tag{3.4.4}$$

$$\overline{\Delta G}_b^{\ddagger}=\Delta G_b^{\ddagger}+(\Delta G_b^{\ddagger})_e \tag{3.4.5}$$

事实上，我们可以认为O + ne和R所涉及的整个自由能面是化学自由能面和电自由能面的总和（如图3.4.1所示）。

假设化学活化自由能$\Delta G_f^{\ddagger}$和$\Delta G_b^{\ddagger}$不随电势而变化，这样，电势的效应全部显示在电组分上。为了得到含电势的明显的关系式，可进一步假设活化能中的电组分是由O + ne到R的全部电自由能的变化的一个固定份数，即

$$(\Delta G_f^{\ddagger})_e=\alpha(\Delta G^0)_e \tag{3.4.6}$$

$$(\Delta G_b^{\ddagger})_e=-(1-\alpha)(\Delta G^0)_e \tag{3.4.7}$$

我们现在的任务是求得$(\Delta G^0)_e$。

与物质O^z加上金属M上的n个电子的这一状态（状态Ⅰ）相对应的标准电化学自由能（每摩尔）是

$$\overline{G}_{\mathrm{I}}^0=\bar{\mu}_O+n\bar{\mu}_e=\mu_O^{0S}+zF\phi^S+n\mu_e^{0M}-nF\phi^M \tag{3.4.8}$$

而与物质$R^{z'}$（状态Ⅱ）相应的自由能是

$$\overline{G}_{\mathrm{II}}^0=\bar{\mu}_R=\mu_R^{0S}+z'F\phi^S \tag{3.4.9}$$

所要求的能量组分$(\Delta G^0)_e$简单地是状态Ⅱ和状态Ⅰ与电有关项的差值，即

$$(\Delta G^0)_e=(z'-z)F\phi^S+nF\phi^M=nF(\phi^M-\phi^S) \tag{3.4.10}$$

因为任何标度的电极电势E与界面电势差$\phi^M-\phi^S$的关系只差一个常数K

$$E=(\phi^M-\phi^S)+K \tag{3.4.11}$$

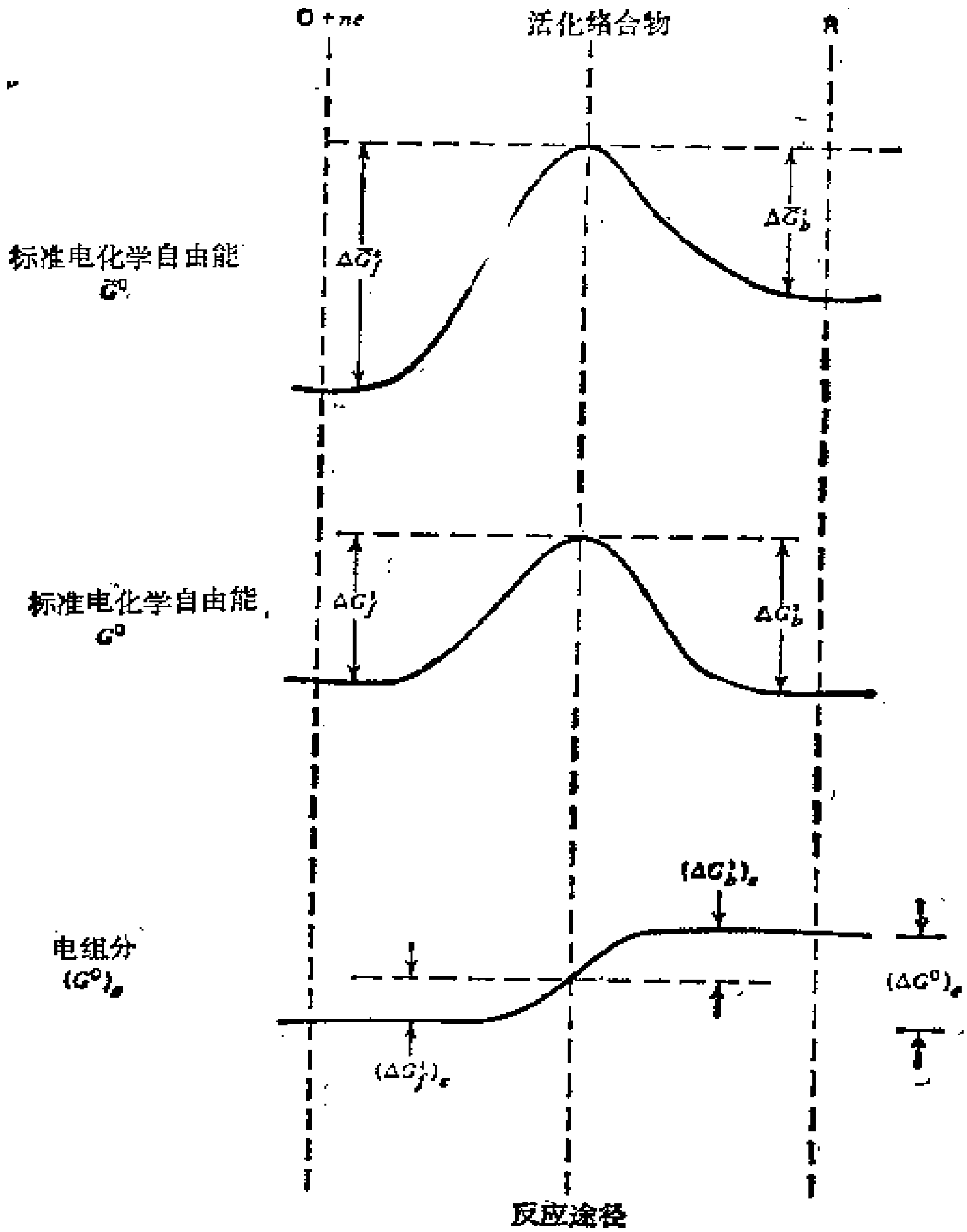


图 3.4.1 电化学自由能（上部的曲线）分成化学组分和电组分（下部的两条曲线）

我们可得

$$(\Delta G_f^\ddagger)_e = \alpha nF(E-K) \tag{3.4.12}$$

$$(\Delta G_b^\ddagger)_e = -(1-\alpha)nF(E-K) \tag{3.4.13}$$

将（3.4.12）式和（3.4.13）式代入（3.4.4）式和（3.4.5）式再代入（3.4.2）式和（3.4.3）式便可得到

$$k_f=\frac{kT}{h}e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT}e^{\alpha nFK/RT}e^{-\alpha nFE/RT} \quad (3.4.14)$$

$$k_b=\frac{kT}{h}e^{-\Delta G_b^{\ddagger}/RT}e^{-(1-\alpha)nFK/RT}e^{(1-\alpha)nFE/RT} \quad (3.4.15)$$

在这两个表达式中，除最后一个指数项之外，其余因数都与电势无关，这些项可以归并为常数k_f^0和k_b^0：

$$k_f=k_f^0e^{-\alpha nfE} \quad (3.4.16)$$

$$k_b=k_b^0e^{(1-\alpha)nfE} \quad (3.4.17)$$

式中$f=F/RT$。这些关系式与上一节中推导出的那些关系式完全相同，而且电流-电势特性关系式也与上面所示出的一样。

虽然我们曾假设（3.4.2）式和（3.4.3）式中的指数前因子为kT/h，但它选择得是否合适并不影响最终的结果，因为系数kT/h已经和几个未知的因数一道被归并入k_f^0和k_b^0之中了。在（3.4.2）式和（3.4.3）式中，我们可以象在3.3节那样用非特定的频率因子A_f和A_b，这样也能得到相同的最终结果。

这种处理方法的关键性假设是：（a）$\Delta G_f^{\ddagger}$和$\Delta G_b^{\ddagger}$与电势无关。（b）$(\Delta G_f^{\ddagger})_c$和$(\Delta G_b^{\ddagger})$是$(\Delta G^0)_c$的恒定份数。对于这种处理方法来说，第二个假设是必不可少的先决条件。为了有说服力地把所有的电势函数引入到活化能的电组分中，第一个假设为之提供了方便条件。通常，只有在电化学自由能面上最大值位置（即活化络合物的位置）不随电势而变化，这些才是正确的。以标准化学自由能叠加到与电势有关的电组分的斜的基线上，这样的变化原则上对于峰值来说是不可避免的。然而，对于小的电势变化，这种移动可能是不大的。这种位置的变化意味着改变了$\Delta G_f^{\ddagger}$和$\Delta G_b^{\ddagger}$。电势的变化不会改变描述化学自由能的能面，但电势的变化可以通过改变活化络合物的坐标来改变对总活化能有贡献的能面[30]。在实验中这个影响也许可能表现为α对电势的依赖关系（见6.7.3节）。

3.5 电流-电势特性的深刻含义

3.5.1 平衡条件，交换电流[5~12]

在平衡时，净电流等于零，我们要求电极所取的电势是能斯特方程所规定的，以O和R本体浓度为基础的电势。上面所推导出的电流-电势特性作为特殊情况的确可以给出热力学关系。当电流等于零时，从方程式（3.3.14）我们可以得到如下关系

$$nFAk^0C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E_{eq}-E^{0'})}=nFAk^0C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf(E_{eq}-E^{0'})} \qquad (3.5.1)$$

由于用于平衡态，所以在表面上也是O和R的本体浓度，因此

$$e^{nf(E_{eq}-E^{0'})}=C_O^*/C_R^* \qquad (3.5.2)$$

简言之，它是能斯特关系式（3.5.3）的指数形式。

$$E_{eq}=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O^*}{C_R^*} \qquad (3.5.3)$$

这样，这个理论就通过了它与实践相符的首次检验。

虽然平衡时净电流等于零，但我们仍然可以想象由交换电流i_0来表示的平衡时的法拉第活度，它在数值上等于单向电流i_c或i_a中的任何一个，即

$$i_0=nFAk^0C_O^*e^{-\alpha nf(E_{eq}-E^{0'})} \qquad (3.5.4)$$

如果（3.5.2）式的两边都增大$-\alpha$次幂，我们便可得到

$$e^{-\alpha nf(E_{eq}-E^{0'})}=\left(\frac{C_O^*}{C_R^*}\right)^{-\alpha} \qquad (3.5.5)$$

将（3.5.5）式代入（3.5.4）式后得到❶

$$i_0=nFAk^0C_O^{*(1-\alpha)}C_R^{*\alpha} \qquad (3.5.6)$$

因此，交换电流与k^0成正比，在动力学方程中k^0通常可用交换电流来代替。对于特殊情况，即当$C_O^*=C_R^*=C$时

$$i_0=nFAk^0C \qquad (3.5.7)$$

❶ 同样地，由$E=E_{eq}$时的单向阳极电流i_a也可以推导出上述的交换电流方程式。

交换电流经常标准化为单位面积上的电流，因而得出交换电流密度 $J_0=i_0/A$。

3.5.2 电流-超电势方程

常用i_0而不用k^0的有利之处是，电流可以根据对平衡电势的偏离，即超电势η来描述，而不去用形式电势$E^{0'}$来描述。(3.3.14)式被(3.5.6)式除后得到

$$\frac{i}{i_0}=\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}}{C_O^{*(1-\alpha)}C_R^{*\alpha}}-\frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}}{C_O^{*(1-\alpha)}C_R^{*\alpha}} \tag{3.5.8}$$

或

$$\frac{i}{i_0}=\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}\left(\frac{C_O^*}{C_R^*}\right)^{\alpha}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}\left(\frac{C_O^*}{C_R^*}\right)^{-(1-\alpha)} \tag{3.5.9}$$

比值(C_O^*/C_R^*)和$(C_O^*/C_R^*)^{-(1-\alpha)}$可以很容易地从方程式(3.5.2)和(3.5.5)中求得。代入后，我们可以得到

$$i=i_0\left\{\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}e^{-\alpha nf\eta}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}e^{(1-\alpha)nf\eta}\right\} \tag{3.5.10}$$

式中$\eta=E-E_{eq}$。这个方程式通称为电流-超电势方程。后面的讨论将常用到它。应注意到这个式子的第一项描述了在某电势下单向阴极电流，而第二项给出了单向阳极电流❶。

图(3.5.1)画出了(3.5.10)式所预示的行为。实线表示实际的总电流，它是用虚线表示的单向电流i_c和i_a的总和。当超电势很负时，单向阳极电流可以忽略，这样，总电流曲线与i_c的曲线重合了。当超电势很正时，单向阴极电流可以忽略，i_a完全和总电流相

❶ 由于在处理这个问题时没有涉及到双电层的影响，所以在德拉海(Delahay)的术语(5)中，k^0和i_0是这个体系的表观常数。k^0和i_0都在一定程度上取决于双电层结构，并且，它们都是处于海姆荷兹平面电势相对溶液本体的电势ϕ_2的函数。这一点将在第12章中更详细地讨论，也可看参考文献(5)至(12)。

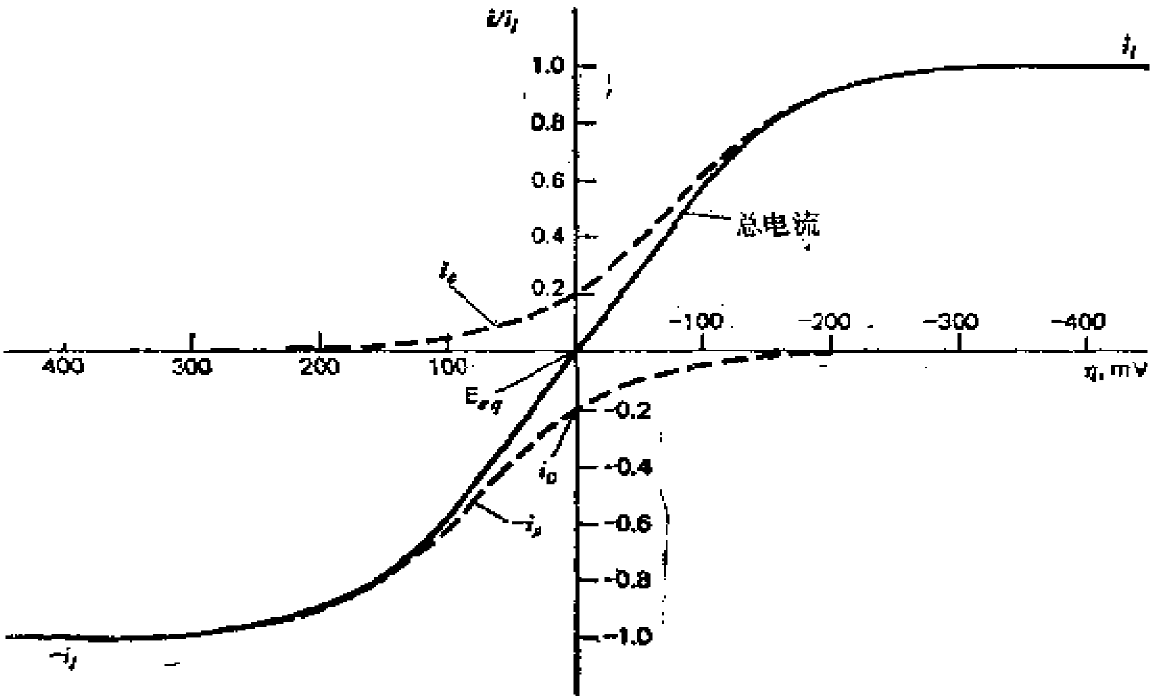


图 3.5.1 $O+ne \rightleftharpoons R$体系的电流-超电势曲线。体系条件：$\alpha=0.5$，$n=1$，$T=298K$，$i_{L,c}=-i_{L,a}=i_L$，$i_0/i_L=0.2$
虚线表示单向电流i_c和i_a

同。当电势无论向哪个方向偏离平衡电势E_{eq}时，电流值都迅速增大，这是由于电极行为受指数因子控制，而在超电势η很大时，电流呈水平。在这些水平线区，电流是受物质传递的限制，而不是受异相动力学的限制。这时，在（3.5.10）式中，指数因子的控制让位于因子$C_O(0,t)/C_O^*$和$C_R(0,t)/C_R^*$的控制，这些表示着反应物的供给。

3.5.3 i-η方程的近似式

（a）没有物质传递的影响 如果溶液充分搅拌或电流维持在很低的值，使得电极表面的浓度不致于与溶液本体的浓度有明显的差别，这时（3.5.10）式变成：

$$i=i_0[e^{-\alpha nf\eta}-e^{(1-\alpha)nf\eta}] \tag{3.5.11}$$

这个式子通称为巴特勒-弗立默尔方程式。当i比较小的极限电流$i_{l,c}$值小约10％时，这个方程式是（3.5.10）式的一个很好的近似式。从方程式（1.4.10）和（1.4.19）可知，此时$C_O(0,t)/C_O^*$和

$C_R(0,t)/C_R^*$的值将在0.9和1.1之间。

图3.5.2中的曲线表示（3.5.11）式在不同交换电流密度下的特性。在另一情况中，$n=1$，$\alpha=0.5$。图3.5.3以类似的方式表示

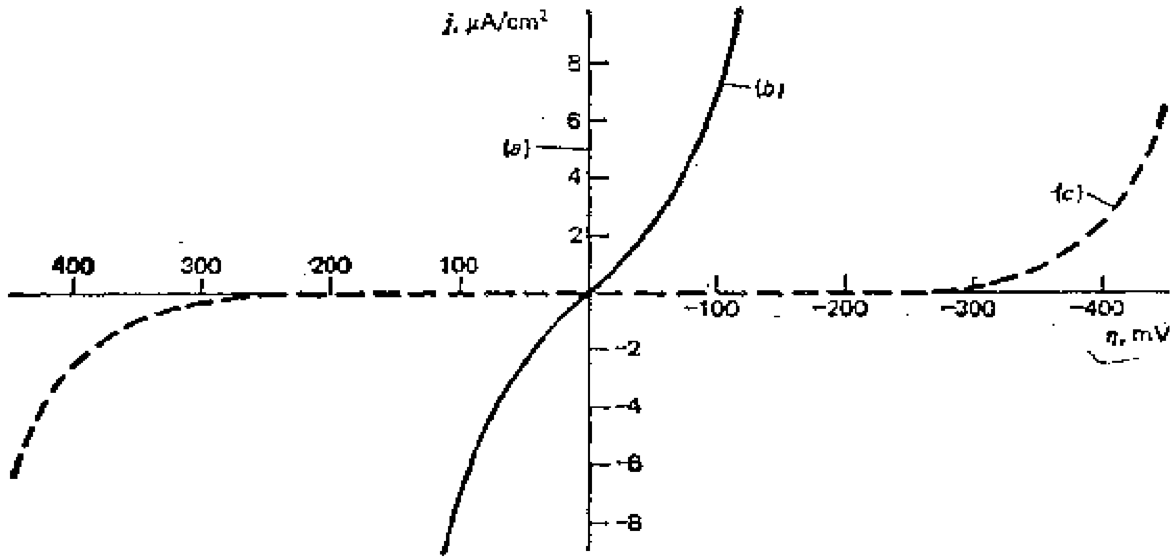


图 3.5.2 交换电流密度对不同净电流密度下的活化超电势的影响
(a) $j_0=10^{-3}$ A/cm²。 (b) $j_0=10^{-6}$ A/cm²。 (c) $j_0=10^{-9}$ A/cm²。
以上各种情况都是针对反应$O+ne \rightleftharpoons R$而言，且$\alpha=0.5$，$n=1$和$T=298$K

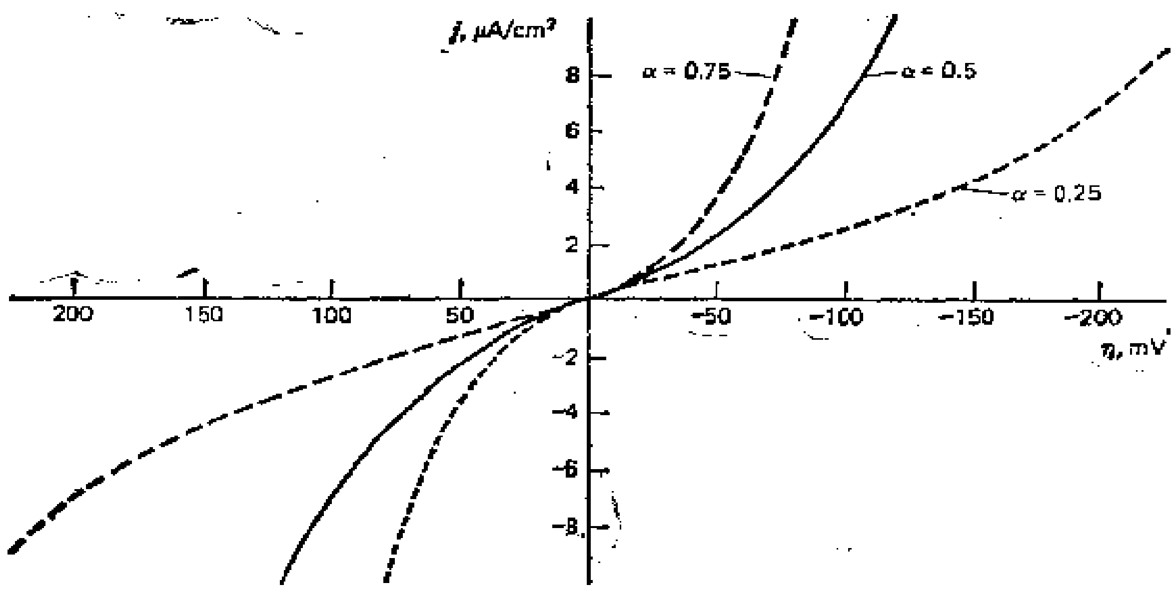


图 3.5.3 反应$O+ne \rightleftharpoons R$，且$n=1$，$T=298$K，$j_0=10^{-6}$A/cm²时，
传递系数对电流-超电势曲线的影响

α 的影响。图中$n=1$，交换电流密度为$10^{-6}A/cm^2$。在图3.5.2中，一个值得注意的特点是在平衡电势E_{eq}处，曲线的弯曲程度取决于交换电流。

因为这里不涉及到物质传递的影响，所以，在任何给定电流下而产生的超电势只起活化能的作用。而活化能是为了驱动处于某一速度（用电流表示速度）下的异相过程所必需的。交换电流越低，动力学过程越缓慢，因此，对某一具体的净电流来说，活化超电势也较大。如果交换电流很大，如图3.5.2(a)所示的情况，则体系能提供大电流，就是物质传递的极限电流，而活化超电势值却是微不足道的。在这种情况下，任何观测到的超电势都与物质O和R的表面浓度变化有关，并称之为浓差超电势。也可以把这个超电势看成是，维持这个电流所要求的反应速度下，驱动物质传递所需要的活化能。如果物质O和R的浓度差不多的话，则E_{eq}将接近于$E^{0'}$，并且，在阳极支和阴极支达到极限电流时偏离$E^{0'}$都在几十毫伏的范围内。

在另一方面，我们可以研究这样的一个体系，这个体系由于k^0很低，所以交换电流非常小，如图3.5.2(c)所示的情况。在这种情况下，除非施加一个很大的活化超电势，否则，完全没有电流流过。在电势足够大时，能促使异相过程进行得足够快，使物质传递控制了电流，这时，电流值达到一个极限平阶。当物质传递的影响开始显示出来的时候，浓差超电势也将起作用，但是，超电势的大部分是活化了电荷传递。在这种体系中，当电势值负于$E^{0'}$很多时，才出现还原波，而氧化波则在比$E^{0'}$正得多的电势下出现。

交换电流可以看作是通过界面的电荷交换的一种"空载速度"。如果我们要引出的净电流只是这种双向空载电流的一小部分，那么，只需要加一个很小的超电势就能得到。甚至在平衡时，体系也是以一个比我们所需要的还要大得多的速度，使电荷穿越界面。这个很小的超电势所起的作用是使得两个方向的速度稍微有些失衡，导致其中的一个占优势。另一方面，如果我们要求净化电流超过交换电流，那么就要费些力气，要使体系按我们所要求的速度传递电

荷，只有向体系提供一个相当大的超电势才能达到这个目的。从这个观点出发，我们可以看出，交换电流是衡量一个体系在不因活化作用而损失很大的能量的前提下，给出净电流的能力。

在真实体系中，交换电流密度反映着k^0的宽广范围。它们可以超过10A/cm²，也可能小于μμA/cm[2,5~12,23~26]。

（b）小η值时的线性特性 当x值很小时，指数e^x可以近似等于$1+x$，因此，对于足够小的η值，方程式（3.5.11）可以写成：

$$i=i_0(-nf\eta) \tag{3.5.12}$$

这个式子表明在靠近E_{eq}的狭小的电势区中，净电流与超电势呈线性关系。$-\eta/i$具有电阻的因次，故通常称之为电荷传递电阻R_{ct}

$$R_{ct}=\frac{RT}{nFi_0} \tag{3.5.13}$$

这个参量可以从某些实验中直接求得，它可以作为衡量动力学难易程度的一个简便标志。很清楚，当k^0值很大时，R_{ct}接近于零。

（c）大η值时的塔菲尔行为 对于大的η值（或负或正），（3.5.11）式的括号内的一项可以忽略。例如，当超电势值为很大的负值时，$\exp(-\alpha nf\eta)\gg\exp[(1-\alpha)nf\eta]$，所以（3.5.11）式可变成

$$i=i_0e^{-\alpha nf\eta} \tag{3.5.14}$$

或

$$\eta=\frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0-\frac{RT}{\alpha nF}\ln i \tag{3.5.15}$$

因此，我们可以看到，上述动力学处理可导出一定条件下符合实测的塔菲尔关系式。经验的塔菲尔常数（见方程式3.2.4）现在已经可以从理论上确定❶如下：

$$a=\frac{2.3RT}{\alpha nF}\log i_0=\frac{0.0591}{\alpha n}\log i_0(25^\circ C) \tag{3.5.16}$$

$$b=\frac{-2.3RT}{\alpha nF}=\frac{-0.0591}{\alpha n}(25^\circ C) \tag{3.5.17}$$

---

❶ 注意，在$\alpha=0.5$和$n=1$时，$b=0.118$V这个值有时作为“典型的”塔菲尔斜率被引用。

这个塔菲尔公式可以适用于下述情况，即逆反应（当讨论净还原反应时的阳极过程，反之亦然）的贡献小于电流的1%，或者

$$\frac{e^{(1-\alpha)nf\eta}}{e^{-\alpha nf\eta}}=e^{nf\eta}\leqslant 0.01 \tag{3.5.18}$$

这意味着在25℃时，

$$|\eta|>0.118/n\text{V} \tag{3.5.19}$$

如果电极动力学相当容易的话，在超电势尚不是很大时，我们就能达到物质传递极限电流。对这样的体系，塔菲尔关系式就不适用，因为塔菲尔公式只适用于不存在物质传递对电流影响的情况。当电极动力学缓慢时，即需要较大的活化超电势时，可以看出适用的塔菲尔关系。这一点强调指出了塔菲尔行为是完全不可逆动力学的标志这一事实。在这个范畴内，那种不在高超电势下就不允许有较大电流流过的体系，其法拉第过程实际上是单向的，因此，它们在化学上是不可逆的。

(d) 塔菲尔曲线[5,7-9,31] $\log i$ 对 η 的曲线，即所谓的塔菲尔曲线，对于求取动力学参数是一个有用的工具。通常，阳极支斜率是 $(1-\alpha)nF/2.3RT$，阴极支斜率是 $-\alpha nF/2.3RT$（如图3.5.4所示）。两直线部分外推可得到截距 $\log i_0$。当 η 接近于零时，实际

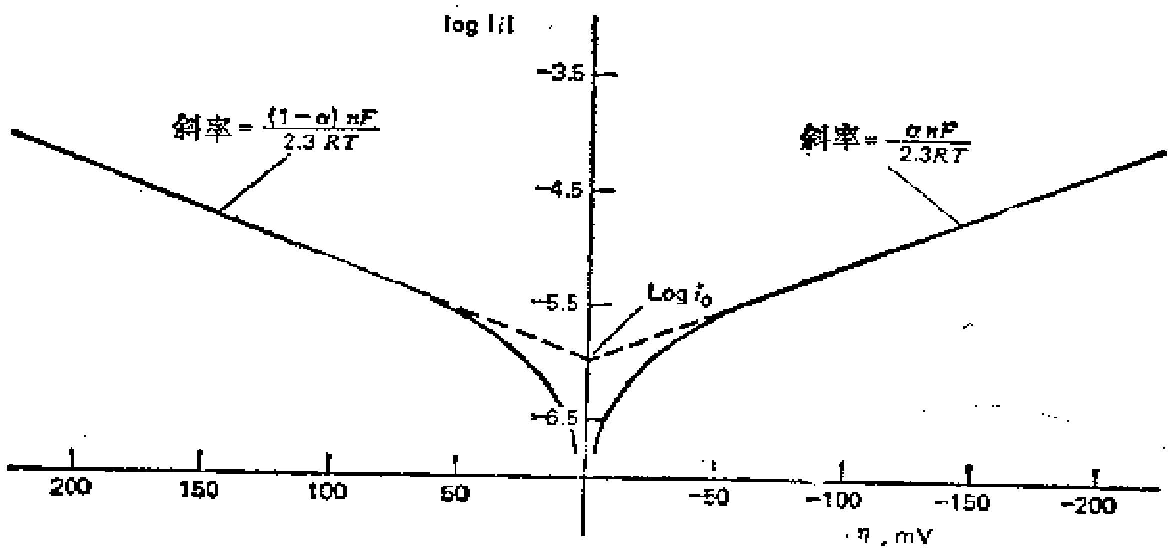


图 3.5.4 电流-超电势的阳极和阴极支的塔菲尔曲线反应为 $O+ne\rightleftharpoons R$，且 $n=1$，$\alpha=0.5$，$T=298\text{K}$，$j_0=10^{-6}\text{A/cm}^2$

的电流曲线大大地偏离直线，因为这时候逆反应不能再认为是可忽略的了。显然，当所介绍的这种形式可以应用时，传递系数 α 和交换电流i_0的值可以很容易地由它求得。

图3.5.5所表示的是Mn(Ⅳ)/Mn(Ⅲ)体系在浓硫酸[32]中的真实的塔菲尔曲线。当超电势值很大时，曲线向负方向偏离线性，这是由于受物质传递的限制所致。在超电势很低的区域，曲线明显地下弯，原因则如上节所述。

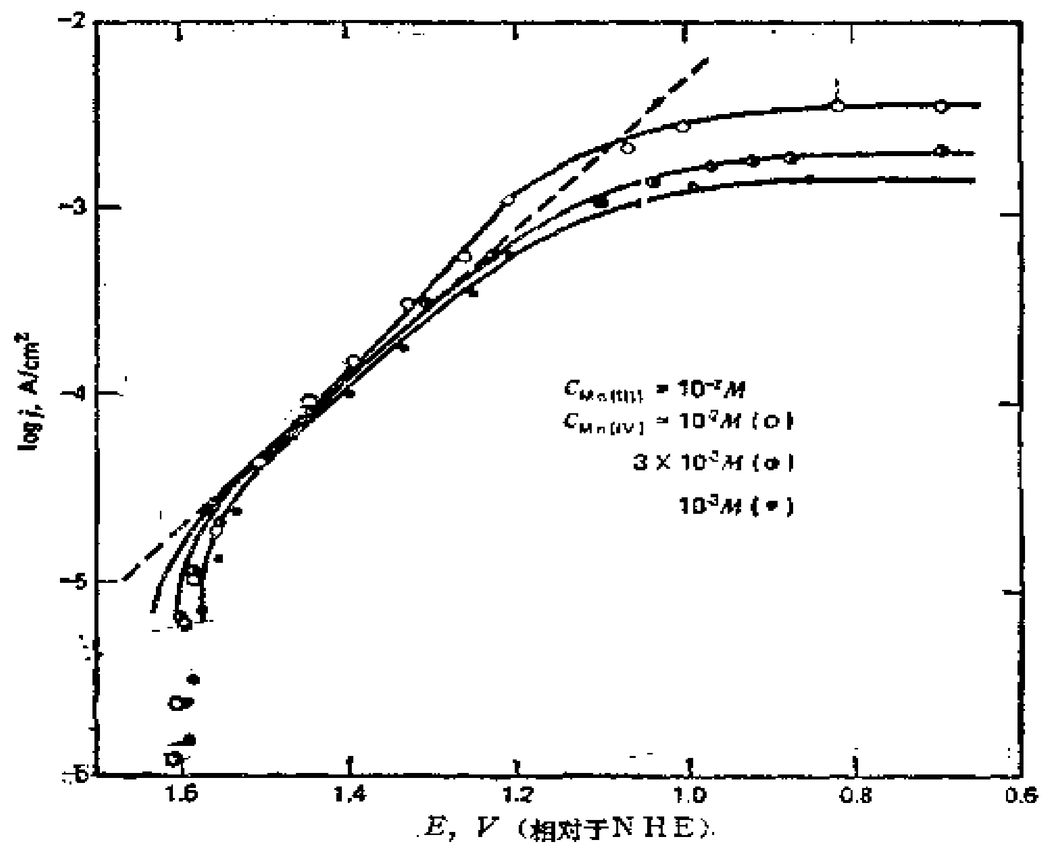


图 3.5.5 在7.5MH_2SO_4，296K条件下，Mn（Ⅳ）在铂上还原成Mn（Ⅲ）的塔菲尔曲线。虚线相应于$\alpha=0.24$时

〔引自K. J. Vetter and G. Manecke, *Z. Physik. Chem.*. (Leipzig), 195, 337(1950).〕

艾伦（Allen）和希克林（Hickling）[33]提出了另外一种利用在低超电势所得到的数据作 $i-\eta$曲线的方法。方程式（3.5.11）可以改写成

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta}(1 - e^{n f \eta}) \tag{3.5.20}$$

或

$$\log \frac{i}{1 - e^{n f \eta}} = \log i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{2.3RT} \tag{3.5.21}$$

因此，由$\log[i/(1-e^{nf\eta})]$对η的作图可以得到截距$\log i_0$和斜率$-\alpha nF/2.3RT$。这个近似方法的优点在于它适用于并非完全不可逆的电极反应，即指在物质传递的影响不大的超电势区中，阳极过程和阴极过程同时对电流都有较大贡献。这样一些体系常常称为准可逆体系，因为两个相对的电荷传递反应都必须考虑。此外，为了使给定的净电流通过界面，又需要一个相当可观的活化超电势。

3.5.4 交换电流曲线 [5-12]

由方程（3.5.4）式得知交换电流可以写成

$$i_0 = nFAk^0 C_O^* e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{0\prime})} \tag{3.5.22}$$

它可以再处理而得

$$\log i_0 = \log nFAk^0 + \log C_O^* + \frac{\alpha n F}{2.3RT} E^{0\prime} - \frac{\alpha n F}{2.3RT} E_{eq} \tag{3.5.23}$$

可见，当C_O^*为常数时，$\log i_0$对E_{eq}作图，将得出斜率为$-\alpha nF/2.3RT$的直线。在实验中，当物质O的浓度保持不变时，可以通过改变物质R的本体浓度来改变平衡电势E_{eq}。在i_0值完全可直接测得的实验中，求αn值时，这种曲线图是很有用的（例如，可参看第九章）。

为了求得动力学参数，我们仔细研究本章前面所介绍的那些关系式时可以发现，没有一个是在不知n的情况下来确定α的。也就是说，那些式子只能用于确定αn值。在包括多个电荷传递步骤的复杂电极过程中，动力学控制步骤的n值不可能很容易看出，因此，单独求得α值的方法是有用的。曾提出的一种方法是改写(3.5.6)式为：

$$\log i_0 = \log nFAk^0 + (1-\alpha)\log C_O^* + (\alpha)\log C_R^* \tag{3.5.24}$$

于是，我们可看到

$$\left(\frac{\partial\log i_0}{\partial\log C_O^*}\right)_{C_R^*}=1-\alpha \quad 和\left(\frac{\partial\log i_0}{\partial\log C_R^*}\right)_{C_O^*}=\alpha \tag{3.5.25}$$

另一个方程式不要求C_O^*或C_R^*保持常数，即

$$\frac{d\log(i_0/C_O^*)}{d\log(C_R^*/C_O^*)}=\alpha \tag{3.5.26}$$

由（3.5.6）式很容易推导出最后的这个关系式。

3.5.5 非常容易进行的动力学过程。可逆过程

到此为止，前面我们只详细讨论了那些可观察到较大活化超电势的体系。还有一个很重要的极端情况就是电极动力学根本不需要推动力。如上所述，那种情况相当于具有一个很大的交换电流，它反映在有一个大的特性速度常数k^0。我们把电流-超电势公式(3.5.10）改写成如下形式：

$$\frac{i}{i_0}=\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha nf\eta}}{C_O^*}-\frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf\eta}}{C_R^*} \tag{3.5.27}$$

并研究在i_0比任何所讨论的电流都大得多时的行为。这时，i/i_0的比值趋近于零，我们可以把方程（3.5.27）式的极限形式整理成：

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=\frac{C_O^*e^{nf(E-E_{eq})}}{C_R^*} \tag{3.5.28}$$

将能斯特方程式代入（3.5.2）式可得到

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=e^{nf(E_{eq}-E^{0'})}e^{nf(E-E_{eq})} \tag{3.5.29}$$

或

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=e^{nf(E-E^{0'})} \tag{3.5.30}$$

通过整理这个方程式可以得到更重要的结果：

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \tag{3.5.31}$$

由此可见，电极电势和O及R的表面浓度，就是在有电流流过

时，也由能斯特方程式关联。

因为动力学过程进行得很快，所以在实验中观察不到什么现象，因此，没有动力学参数存在。实际上，由于电荷传递过程很快，电势和表面浓度总是彼此保持平衡，所以反映平衡特性的热力学方程式（3.5.31）总能适用。由于表面浓度与本体浓度不是处于平衡，物质传递连续把物质转移到表面，在电极表面上，由于进行电化学变化，必然使物质与电势相协调，这样就会有电流流过。

我们已经知道，一个总是处于平衡状态的体系称为可逆体系。因此，从逻辑上说，我们把电荷传递界面总是处于平衡状态的电化学体系称为可逆（或有时称为能斯特）体系。这些术语，简单地说是针对这样的一些情况，即界面上的氧化还原动力学快得看不出活化作用的影响。在电化学中存在着许多这样的体系，我们将常常研究在不同的实验条件下的这类体系。我们也将看到任何给定的体系都可能表现出可逆、准可逆或完全不可逆的情况，这取决于我们得到电荷传递动力学时所要求的时间坐标。

3.5.6 物质传递的影响

根据（1.4.14）式和（1.4.19）式，我们可以把（3.5.10）式中的$C_O(0,t)/C_O^*$和$C_R(0,t)/C_R^*$进行替换，便可得到更完整的i-η关系式

$$\frac{i}{i_0}=\left(1-\frac{i}{i_{l,c}}\right)e^{-\alpha nf\eta}-\left(1-\frac{i}{i_{l,a}}\right)e^{(1-\alpha)nf\eta} \qquad (3.5.32)$$

还可以很容易地把这个方程式进一步整理，在整个η范围内使i成为η的显函数。由图3.5.6我们可看到在对应于几个i_0/i_l比值的i-η曲线中，$i_l=i_{l,c}=-i_{l,a}$。

超电势较小时，线性关系可以适用。当$\alpha nf\eta\ll1$时，由(3.5.27)式的完整的台劳(Taylor)展开式(见A，2节)得出：

$$\frac{i}{i_0}=\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}-\frac{nF\eta}{RT} \qquad (3.5.33)$$

如上代换可得

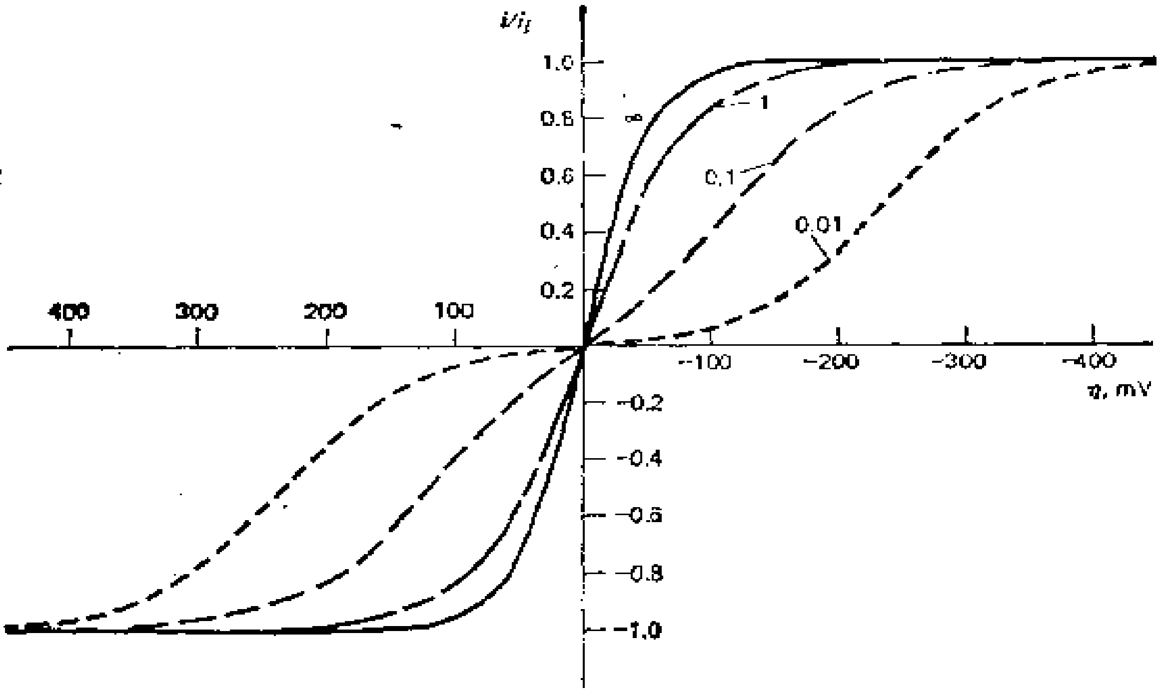


图 3.5.6 在不同交换电流时，活化超电势图形和与净电流的关系。反应为$O+ne\rightleftharpoons R$，且$\alpha=0.5$，$n=1$，$T=298K$，$i_{L,c}=-i_{L,a}$ $=i_L$，i_0/i值注明在曲线上

$$\frac{i}{i_0} = -\frac{i}{i_{l,c}} + \frac{i}{i_{l,a}} - \frac{nF\eta}{RT} \qquad (3.5.34)$$

或

$$\eta = -\frac{RT}{nF} i \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{l,c}} - \frac{1}{i_{l,a}}\right) \qquad (3.5.35)$$

用方程式（1.4.28）和（3.5.13）中所定义的极化和物质传递假电阻来表示，这个方程式可写成

$$\eta = -i(R_{ct} + R_{mt,c} + R_{mt,a}) \qquad (3.5.36)$$

在这里，我们可以很清楚地看到，当i_0比极限电流大得多时，$R_{ct} \ll R_{mt,c} + R_{mt,a}$，即使超电势很接近$E_{eq}$，但仍然是浓差超电势。另一方面，如果$i_0$比极限电流小得多，则$R_{mt,c} + R_{mt,a} \ll R_{ct}$，接近$E_{eq}$时的超电势却是由于电荷传递的活化作用，这个论点只是对前面3.5.3节（a）中所得到的观点的另一种简单的阐明方法。

在塔菲尔区，我们可以得（3.5.32）式的另一个有用的形式。

对阴极支，当η值很高时，阳极的贡献极小，(3.5.32) 式可写成下式：

$$\frac{i}{i_0}=\left(1-\frac{i}{i_{l,c}}\right)e^{-\alpha nf\eta} \qquad (3.5.37)$$

或

$$\eta=\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{i_0}{i_{l,c}}+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{(i_{l,c}-i)}{i} \qquad (3.5.38)$$

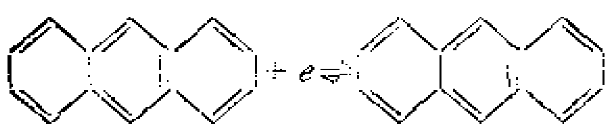
对于因物质传递影响而使常规塔菲尔曲线复杂化的体系来说，该方程式对求得某些动力学参数是有用的。

3.6 多步骤机理[9,11,12,20,21,34]

上一节我们集中讨论了控制简单的一步电极反应 $O+ne\rightleftharpoons R$的正向和逆向反应速度常数和电势之关系的问题。把我们的观点局限在这一方面，我们对电极动力学主要特征已得到了定性和定量的理解。并且，我们已发展出一组关系式，它们能适合于一些真实化学体系的反应式，例如：

$$Fe(CN)_6^{3-}+e\rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad (3.6.1)$$

$$Tl^{+}+e\overset{Hg}{\rightleftharpoons}Tl(Hg) \qquad (3.6.2)$$



(3.6.3)

另一方面，现在我们必须承认大多数电极过程是具有多步骤机理的，例如，重要的反应

$$2H^{+}+2e\rightleftharpoons H_2 \qquad (3.6.4)$$

即使不考虑实验证据，它也很清楚地一定是包含了几个基元反应，氢核在氧化态是分离的，然后通过还原而结合。因此，在还原时必然依次存在电荷传递及两个核相结合的化学过程。再看看下面这个还原反应

$$Sn^{4+}+2e\rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad (3.6.5)$$

认为两个电子是以隧道效应同时通过界面的看法符合实际吗？我们是否应该把还原和氧化的结果看成是通过瞬息中间体Sn^{3+}进行的两个单电子过程呢？还有另一种情况，乍看起来很简单，这就是银从硝酸钾电解液中的沉积：

$$Ag^{+}+e\rightleftharpoons Ag \qquad (3.6.6)$$

然而，可以证明，这个过程最少包含一个电荷的传递步骤，在还原时这个步骤产生了一个吸附银原子（吸附原子）和一个结晶步骤，在这个步骤中，吸附原子迁移穿过表面，直到它找到一个空的晶格位置为止。电极过程也可能包括初始反应物、中间体和产物的吸附和脱附动力学。

现在十分清楚，电极反应通常可以显示复杂的行为，对于每个机理的历程，我们应当得到电流和电势之间不同的理论关系。这种关系必须考虑到电极过程的所有步骤与电势的依存关系，和初始反应物与产物以外的所有中间结构的表面浓度。对于一些重要的反应历程，已尽了很大努力来研究这些关系，在文献（5,7～12 20,21,34）中可以见到很好的说明。我们除在习题3.8和3.9外，不再对这方面的特殊情况作深入研究了。

我们还是要指出，复杂的机理往往也会显示出简单的行为，并且可以用上述导出的关系式来处理。在这种情况中，我们可以发现机理中的每一个步骤相对于实验所采取的时标来说都是很顺利的，因而并不需要活化。如果是这样，该体系就是可逆的。(3.5.31)式或其适当的变化形式可以适用。例如，可把这种情况应用到镉(Ⅱ)的乙二胺络合物的极谱还原上。

$$Cd(en)_3^{2+}+2e\overset{Hg}{\rightleftharpoons}Cd(Hg)+3en \qquad (3.6.7)$$

另一种简化的情况是机理中的一个步骤比所有其它的步骤慢得多，这个步骤的进行速度控制了整个电极反应速度，因此，它是一个速度决定步骤。如果这个步骤是电荷传递反应，我们应当可望得到象（3.3.14）式和（3.5.10)式那样的电流和电势关系式。不过，应该把它们加以变化，使电极过程的总n值，即一个初始反应物分

子转变成最终产物所参加的总电子数，与反应速度决定步骤的 n 值之间可区别开来，前者的数值通常用 n 表示，后者则用 n_a 来表示，当然，$n_a \leqslant n$。对于这种情况，电流-电势特性关系是

$$i = nFAk^0[C_O(0,t)e^{-\alpha n_a f(E-E^0)} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)n_a f(E-E^0)}] \tag{3.6.8}$$

参数 n 出现在速度的因数中，这是因为被测电流与已转化的每一个分子反应物的电子总数成正比，而 n_a 出现在指数中，这是因为它表示单一速度决定步骤的活化因子。在文献中可以看到许多这种行为的例子。铬酸盐在0.1MNaOH中的极谱还原就是一例：

$$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \rightarrow CrO_2^- + 4OH^- \tag{3.6.9}$$

尽管这个体系有明显的复杂机理，但看起来它好象是具有一个单一的完全不可逆的速度决定反应，在这个反应中，n_a 可能为1。

在结束本节时，我们还应该注意到，完整的电极反应除了界面步骤以外，还可能包括均相化学。虽然这些反应的速度常数与电势无关，但这些反应通过影响界面上活性物质的表面浓度来影响总的电流-电势特性。电分析技术的一些最有趣的应用就在于探索电化学产生活性物质（如自由基）以后的均相化学。第11章就是专门进行这类技术的研究的。

3.7 电荷传递动力学的微观理论

这里，我们已经详细描述了一个基本宏观概念的电极动力学的普遍性理论。我们阐述了行为的基本特性，而没有试图去预测微观细节。例如，电反应物的化学结构对动力学特性的影响等。这些专门的概念被归总到常数 k^0 和 α 之中了，而这些常数我们已经作为通过实验求得的现象参数来处理了。

过去所进行的大量的工作是力图从理论上描述分子结构和环境对 k^0 和 α 的影响。当然，其目的是要做出能得到实验检验的预断，以便使我们能知道基本结构因素和环境因素是引起反应动力学顺畅还是迟缓。这样，在设计许多科学技术尖端的全新体系时，我们就能有一个较坚实的基础。

在这个领域里作出主要贡献的有马库斯（Marcus）[35-38]，胡士（Hush）[39-41]，列维奇（Levich）[42]，达戈纳泽（Dagonadze）[43]等。已有几篇完整的综述[37,42~44]，感兴趣的读者应详细参阅。有关这些理论的全面论述已远远超出本书的范围，而我们将只讨论两个重要概念，这两个概念有助于我们直观理解电荷传递过程的微观基础。

不论是均相还是异相的电子传递反应，都是反应络合物的无辐射电子重排。因此，在电子传递理论与被激发的分子中的无辐射去活化论点之间有许多共同的基础[37,42~46]。因为电子传递是无辐射的，所以电子必须从初始态（在电极上或者是在还原剂上）转移到具有相同能量的接受状态（在另一种溶剂化的物质上，或在电极上）。这种等能量电子传递的要求是整个电化学中有重要影响的基本观点。

例如，还原反应的活化超电势往往可以归结为对电极电势做必要的调整，以便使电极上可用的电子能级可以和密度高的可能的受体状态（每单位能级的状态数）的能级相匹配。图3.7.1就是这种情况的说明。从能量上来说，在对应于最低空位状态的电势就可以

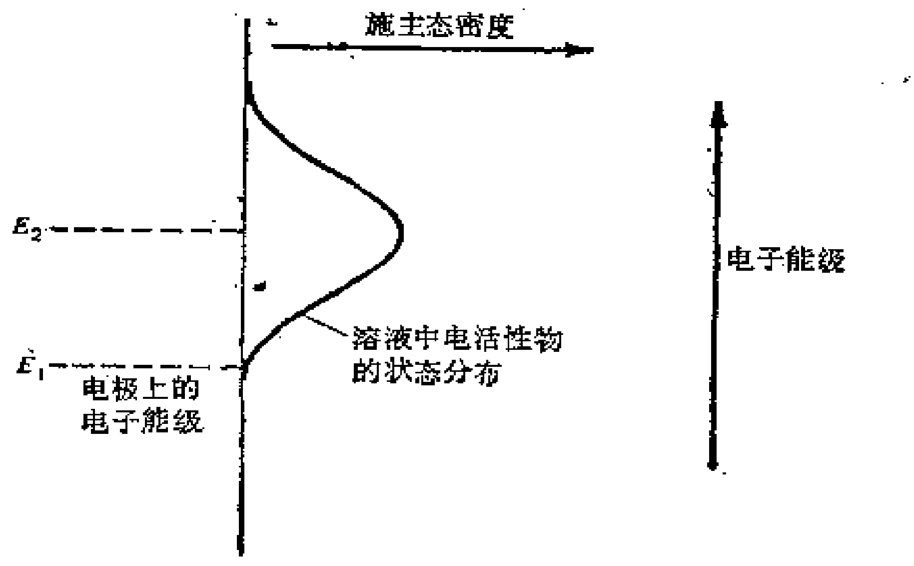


图 3.7.1 受体状态密度对电子传递速度的影响。在溶液一侧的水平轴表示状态密度。在电势E_1就能够还原，但在更负的电势值E_2时，由于具有较高的受体状态密度，所以还原进行得较快

还原，但是，若处在有更大量的可用受体状态的更负的电势时，它会进行得更快。在传递之后，电子可降低到溶质上最低能态，这样，通过任一个途径都会达到相同的终态。象这样的想法，在解释半导体的电化学上起十分重要的作用，后者与金属有显著的差别，它具有一个较大的能量范围（禁带宽度），在这个范围之内电极上只有很少几个状态能够参与电子传递[47~49]。

在电子传递的大多数微观理论中的第二个重要概念是，假设在实际的传递作用期间，反应物和产物不改变它们的构型。这个想法本质上是基于弗朗克-康登（Franck-condon)原理[50]，这个原理部分地指出：原子核的动量和位置在电子跃迁的时标上是不变的。如果这个原则在这里适用，那必然引入一个条件，即反应物和产物在电子传递的瞬间共用一个公共核构型。因此，电子传递的速度常数应当包括一个说明频率的因子，即反应物分子以这种频率变形使其构型落在描述产物的能面上。如果反应物和产物在结构上很不相同，那么，这个构型可能难以得到，相应地，电子传递的速度常数可能很小。此补充的想法从理论上说明，在芳烃和它们的自由基离子偶中，可观察到非常快速的电荷传递速度[47~49]。在这些情况下，当氧化和还原时结构发生的变化很小。定量计算结构影响是很复杂的，揭示这个概念上的差别乃是各种微观理论的一些极为重要的特征。

3.8 参考文献

1. W. C. Gardiner, Jr., "Rates and Mechanisms of Chemical Reactions," Benjamin, New York, 1969.
2. H. S. Johnston, "Gas Phase Reaction Rate Theory," Ronald, New York, 1966.
3. S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, "Theory of Rate Processes," McGraw-Hill, New York, 1941.
4. J. Tafel, *Z. Physik. Chem.*, **50A**, 641 (1905).
5. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics," Wiley-Interscience, New York, 1965, Chap. 7.
6. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954, Chap. 2.

7. B. E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes," Ronald, New York, 1965, Chap. 6.
8. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics," Academic Press, New York, 1967, Chap. 2.
9. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Vol. 2, Plenum, New York, 1970, Chap. 8.
10. T. Erdey-Gruz, "Kinetics of Electrode Processes," Wiley-Interscience, New York, 1972, Chap. 1.
11. H. R. Thirsk, "A Guide to the Study of Electrode Kinetics," Academic, New York, 1972, Chap. 1.
12. W. J. Albery, "Electrode Kinetics," Clarendon, Oxford, 1975.
13. J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 729, 734 (1924).
14. T. Erdey-Gruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem.*, **150A**, 203 (1930).
15. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 828 (1952).
16. C. N. Reilley, in "Treatise on Analytical Chemistry," Part I, Vol. 4, I. M Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Wiley-Interscience, 1963, Chap. 42.
17. M. E. Peover, *Electroanal. Chem.*, **2**, 1 (1967).
18. N. Koizumi and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 452 (1974).
19. H. Kojima and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6317 (1975).
20. K. J. Vetter, *op. cit.*, Chap. 4.
21. T. Erdey-Gruz, *op. cit.*, Chap. 4.
22. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics," *op. cit.*, Chap. 10.
23. N. Tanaka and R. Tamamushi, *Electrochim. Acta*, **9**, 963 (1964).
24. B. E. Conway, "Electrochemical Data," Elsevier, Amsterdam, 1952.
25. R. Parsons, "Handbook of Electrochemical Data," Butterworths, London, 1959.
26. A. J. Bard and H. Lund, "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, New York, 1973–1980.
27. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1332 (1951).
28. J. O'M. Bockris, *Mod. Asp. Electrochem.*, **1**, 180 (1954).
29. D. M. Mohilner and P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **67**, 588 (1963).
30. P. Van Rysselbergh, *Electrochim. Acta*, **8**, 583, 709 (1963).
31. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1975, pp. 60–75.
32. K. J. Vetter and G. Manecke, *Z. Physik. Chem.* (Leipzig), **195**, 337 (1950).
33. P. A. Allen and A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1626 (1957).
34. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics," *op. cit.*, Chaps. 8–10.
35. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 4966 (1956).
36. R. A. Marcus, *ibid.*, **43**, 679 (1965).
37. R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964).
38. R. A. Marcus, *Electrochim. Acta*, **13**, 955 (1968).
39. N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, **28**, 962 (1958).
40. N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 557 (1961).
41. N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, **13**, 1005 (1968).
42. V. G. Levich, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **4**, 249 (1966) and references cited therein.
43. R. R. Dogonadze in "Reactions of Molecules at Electrodes," N. S. Hush, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, Chapter 3 and references cited therein.

44. P. P. Schmidt in "Electrochemistry," A Specialist Periodical Report, Vols. 5 and 6, H. R. Thirsk, Senior Reporter, The Chemical Society, London, 1977 and 1978.
45. R. P. Van Duyne and S. F. Fischer, *Chem. Phys.*, **5**, 183 (1974).
46. S. F. Fischer and R. P. Van Duyne, *Chem. Phys.*, **26**, 9 (1977).
47. H. Gerischer, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **1**, 139 (1961).
48. H. Gerischer in "Physical Chemistry: An Advanced Treatise," Vol. 9A, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, Eds., Academic Press, New York, 1970.
49. V. A. Myamlin and Yu V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors," Plenum Press, New York, 1967.
50. W. Kauzmann, "Quantum Chemistry," Academic Press, New York, 1957, pp. 664–665.

3.9 习　　题

3.1 试讨论电极反应$O + ne \rightleftharpoons R$，已知：

$C_R^* = C_O^* = 1mM$，$k^0 = 10^{-7}cm/sec$，$\alpha = 0.3$，$n = 1$；

(a) 计算交换电流密度$j_0 = i_0/A$，(以$\mu A/cm^2$表示)。

(b) 画出阳极电流和阴极电流在$600\mu A/cm^2$范围内，该反应的电流密度-超电势曲线。物质传递的影响可忽略。$T = 298K$。

(c) 画出(b)中的电流范围内的$\log|j| - \eta$曲线(塔菲尔曲线)。

3.2 试讨论单电子电极反应，其$\alpha = 0.50$和$\alpha = 0.10$，试计算用于下面每种情况时的电流相对误差。

(a) $i-\eta$为线性关系，当超电势为10mV，20mV，50mV时。

(b) 塔菲尔关系(完全不可逆)，当超电势为50mV，100mV和200mV时。

3.3 根据谢勒Scherer和米利格(Willig)〔*J. Electroanal. Chem.*, 85, 77(1977)〕提供的数据，$Pt/Fe(CN)_6^{3-}(2.0mM)$，$Fe(CN)_6^{4-}(2.0mM)$，$NaCl(1.0M)$在25℃时的交换电流密度为$2.0mA/cm^2$，这个体系的传递系数α约为0.50。计算：(a)K^0的值；(b)当溶液中两种络合物的浓度都为1M时的j_0值；(c)当电极面积为$0.1cm^2$，溶液中铁氰化物和亚铁氰化物的浓度都为$10^{-4}M$时的电荷传递电阻。

3.4 伯津斯(Berzins)和德拉海〔*J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6448(1955)〕研究这个反应

$$Cd^{2+} + 2e \xrightarrow{Hg} Cd(Hg)$$

得到如下数据，当$C_{Cd(Hg)} = 0.40M$时

C_{Cd}^{2+} (mM)	1.0	0.50	0.25	0.10
j_0(mA/cm^2)	30.0	17.3	10.1	4.94

（a） 计算α。

（b） 计算k^0。

3.5 对于$Sn^{4+}+2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$，当$Sn^{2+}$和$Sn^{4+}$的浓度都为1m$M$时，$E^{0'}$附近的电流-电势关系曲线与图3.9.1中的曲线相似。解释曲线的形状并结合极限电流对交换电流值进行计算。画出当Sn^{2+}的浓度为0.5mM和Sn^{4+}的浓度为2mM时所预期的稳态电流-电势曲线。

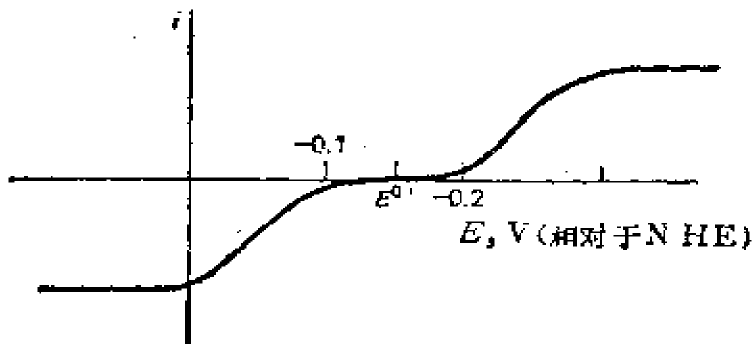


图 3.9.1

3.6 （a） 证明一级均相反应

$$A \xrightarrow{k_f} B$$

A的平均寿命为$1/k_f$。

（b） 当进行异相反应$O+ne \xrightarrow{k_f} R$时，试推导出物质O的平均寿命表达式。注意，只有在离电极表面的距离 d 之内的物质能起反应。讨论一个假想的体系，它的溶液相从电极表面仅仅延伸到d（约10Å）。

（c） 1msec的寿命要求k_f值应为多大？寿命为 1 μsec那么短，可能吗？

3.7 讨论铂电极浸泡在含Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的 1 M HCl溶液中电势保持平衡的机理。为使电极电势移动100mV，大约需要多少电荷？为什么当Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的浓度低时，即使它们的浓度比保持在接近1，电势值也变得不稳定了呢？这个实验事实反映热力学原则吗？你认为此答案应用到离子选择电极电势的建立上合适吗？

3.8 一个复杂的总电极过程，例如下面所举的例子，可能包含几个步骤，其中之一是速度决定步骤。试讨论下述总反应：

$$\nu_O O+\nu_A A+ne \rightleftharpoons (-\nu_R)R+(-\nu_Z)Z$$

式中O和R是O/R偶的氧化态和还原态物质，A和Z是辅助反应物，如酸、碱或络合剂，ν是化学计量系数的符号（氧化产物取正号，还原产物取负号）。在平衡态时，总过程符合能斯特方程式。现在讨论氧化还原反应的速度决定步骤是

$$z_{o,O}\mathrm{O}+z_{o,A}\mathrm{A}+z_{o,Z}\mathrm{Z}+ne\rightleftharpoons z_{r,R}\mathrm{R}+z_{r,A}\mathrm{A}+z_{r,Z}\mathrm{Z}$$

式中z表示氧化反应和还原反应的反应级数。在这里，我们讨论一种特殊情况，即速度决定步骤的n值与总过程的n值相等，并假设上述反应是正、反两个方向的速度决定步骤。然而，这种情况在允许A和Z作为反应物质既参加氧化反应，又参加还原反应时是有普遍性的。试推导出在这种情况下与(3.3.14)式等效的表达式；然后，推导出用单向阳极和阴极电流表示的交换电流的表达式。证明下列式子

$$\frac{\partial \log i_0}{\partial \log C_A^*}=z_{o,A}-\alpha\nu_A$$

或

$$\frac{\partial \log i_0}{\partial \log C_A^*}=z_{r,A}+(1-\alpha)\nu_A$$

并证明是等效的表达式。描述一组可用来求得反应级数的实验。反应级数是负值时有没有意义？

3.9 在氨溶液中（[NH_3]～0.05M），Zn(Ⅱ)首先是以络合离子$Zn(NH_3)(OH)^+$[以后均以Zn(Ⅱ)表示]的形式存在，盖里歇（Gerisher）[*Z. Physik. Chem.*, 202,302(1953)]在研究由这种络合离子在汞阴极上电还原成锌汞齐时发现：

$$\frac{\partial \log i_0}{\partial \log[\mathrm{Zn(II)}]}=0.41\pm0.03 \qquad \frac{\partial \log i_0}{\partial \log[NH_3]}=0.65\pm0.03$$

$$\frac{\partial \log i_0}{\partial \log[OH^-]}=-0.28\pm0.02 \qquad \frac{\partial \log i_0}{\partial \log[\mathrm{Zn}]}=0.57\pm0.03$$

式中[Zn]指的是在汞齐中的浓度。这个电极反应的$\alpha=0.58$。

（a）写出总反应式并定义$\nu_{Zn(II)}$，ν_{NH_3}，ν_{OH^-}，和ν_{Zn^+}。

（b）计算所有物质的z_o和z_r值。

（c）辨别出在速度决定步骤中所包含的氧化态锌和还原态锌。

（d）写出能符合这些数据的说明机理的化学方程式。

3.10 下面的数据是物质R在表面积为0.1cm²的电极上，在搅拌的溶液中还原成R^-时测得的，溶液中含有0.01MR和0.01MR^-。

η, mV:	−100	−120	−150	−500	−600
i, μA:	45.9	62.6	100	965	965

试计算：i_0，k^0，α，R_{ct}，i_l，m_O，R_{mt}。T＝298K。

3.11 由图3.5.5，当Mn(Ⅲ)为$10^{-3}M$，Mn(Ⅳ)为$10^{-2}M$时，试估算j_0和k^0。当溶液中Mn(Ⅲ)和Mn(Ⅳ)都为1M时，预测j_0值是多少？

第四章　迁移和扩散造成的物质传递

4.1　物质传递普遍方程式的推导 28

这一节我们讨论支配物质传递的一般的偏微分方程式。这种偏微分方程式，在后面的几章中，常用于适合不同电化学技术的方程式的推导。如1.4节所述，溶液中的物质传递是由于电化学势$\bar{\mu}$的梯度（即由于扩散和迁移）以及对流所致。讨论一个溶液截面，此时物质j处在溶液中r和s两点上（相距无限小）$\bar{\mu}_j(r)\neq\bar{\mu}_j(s)$（图4.1.1）。在此距离上$\bar{\mu}_j$的差（或电化学势的梯度），可能是由于$r$和$s$处物质$j$的浓度（或活度）的差（浓度梯度）或是由于在$r$和$s$处$\phi$的差（电场或电势梯度）所引起的。通常，物质$j$的流动，会使$\bar{\mu}_j$的差值减小。流量$\mathbf{J}_j$(mol·sec^{-1}·cm^{-2})与$\bar{\mu}_j$的梯度 **grad** 或$\nabla$成正比：

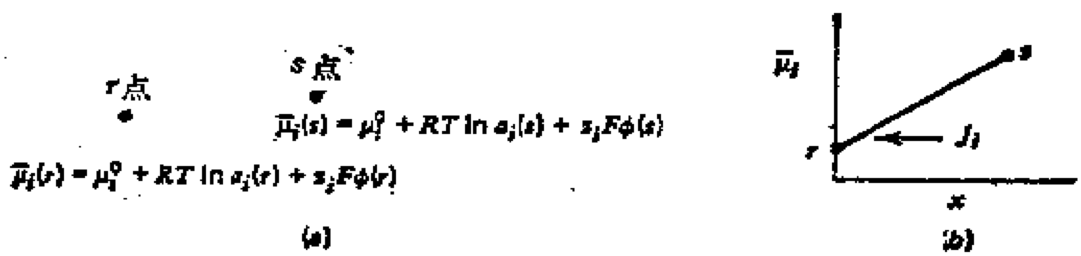


图 4.1.1　电化学势梯度

$$\mathbf{J}_j\propto \mathbf{grad}\bar{\mu}_j \text{或} \nabla\bar{\mu}_j \qquad (4.1.1)$$

式中**grad**或∇是一个矢量算符。对于线性（一维）物质传递，$\nabla=\mathbf{i}(\partial/\partial x)$（式中$\mathbf{i}$是沿轴向的单位矢量，$x$是距离），而对于直角坐标的物质传递

$$\nabla=\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad (4.1.2)$$

当将比例常数加入（4.1.1）式时，得

$$\mathbf{J}_j=-\left(\frac{C_jD_j}{RT}\right)\nabla\bar{\mu}_j \qquad (4.1.3)$$

而对于线性物质传递，

$$J_j(x)=-\left(\frac{C_jD_j}{RT}\right)\frac{\partial\bar{\mu}_j}{\partial x} \qquad (4.1.4)$$

（4.1.3）式中的负号是因为流量的方向与$\bar{\mu}_j$增加的方向相反。如果除$\bar{\mu}$梯度之外，溶液还在运动，就是说溶液的一个单元体［j的浓度为$C_j(s)$］从s以速度$\mathbf{v}$运动，就得在流量方程式中附加一项，得

$$\mathbf{J}_j=-\left(\frac{C_jD_j}{RT}\right)\nabla\bar{\mu}_j+C_j\mathbf{v} \qquad (4.1.5)$$

或对于线性物质传递

$$J_j(x)=-\left(\frac{C_jD_j}{RT}\right)\left(\frac{\partial\bar{\mu}_j}{\partial x}\right)+C_jv(x) \qquad (4.1.6)$$

当$a_j\simeq C_j$时，我们得到能斯特-普朗克（*Nernst-Planck*）方程，这个方程可以写为

$$J_j(x)=-\left(\frac{C_jD_j}{RT}\right)\left[\frac{\partial}{\partial x}(RT\ln C_j)+\frac{\partial}{\partial x}(z_jF\phi)\right]+C_jv(x)$$
$$(4.1.7)$$

$$J_j(x)=-D_j\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}-\frac{z_jF}{RT}D_jC_j\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}+C_jv(x) \qquad (4.1.8)$$

或普遍为

$$\mathbf{J}_j=-D_j\nabla C_j-\frac{z_jF}{RT}D_jC_j\nabla\phi+C_j\mathbf{v} \qquad (4.1.9)$$

在这一章里，我们涉及的是不存在对流的体系。在此条件下，也就是说，在不搅拌或没有密度梯度的静滞的溶液中，溶液的速度$\mathbf{v}$为零，物质j的普遍的流量方程式（4.1.9）变为

$$\mathbf{J}_j=-D_j\nabla C_j-\frac{z_jF}{RT}D_jC_j\nabla\phi \qquad (4.1.10)$$

（有对流的物质传递的溶液，将在第八章讨论）。对于线性物质传

递，(4.1.10) 式由下式给出

$$J_j(x)=-D_j\left(\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}\right)-\frac{z_jF}{RT}D_jC_j\left(\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}\right) \quad (4.1.11)$$

(4.1.11) 中右边的各项，分别表示扩散和迁移对整个物质传递的贡献。如果物质 j 是带电的，那么，流量J_j就与电流密度是等效的。现在，让我们讨论一个通过垂直于物质流动轴的横截面A上的线性物质流动体系。J_j(mol·sec^{-1}·cm^{-2})等于$-i_j/z_jFA$〔(C/sec/(C·mol^{-1}·cm^2)〕，其中i_j是在任意x数值下，由于物质j的流动所引起的电流分量。于是，方程式4.1.11可以写成：

$$-J_j=\frac{i_j}{z_jFA}=\frac{i_{d,j}}{z_jFA}+\frac{i_{m,j}}{z_jFA} \quad (4.1.12)$$

且

$$\frac{i_{d,j}}{z_jFA}=D_j\frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (4.1.13)$$

$$\frac{i_{m,j}}{z_jFA}=\frac{z_jFD_j}{RT}C_j\frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (4.1.14)$$

式中$i_{d,j}$和$i_{m,j}$分别表示物质j扩散和迁移的电流。因数$|z_j|FD_j/RT$是第2.3节中描述过的u_j，因此

$$\frac{i_{m,j}}{|z_j|FA}=u_jC_j\frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (4.1.15)$$

电解时，在溶液中的任意位置上，总电流i由所有物质的贡献组成；即

$$i=\sum_j i_j \quad (4.1.16)$$

而每种物质的电流又是由浓度梯度引起的扩散分量和由电势梯度引起的迁移分量所组成。

现在，让我们稍微详细一点讨论电化学体系中的迁移和扩散。应指出的是，这里导出的概念和方程式至少应追溯至普兰克(Planck)[1]的工作。电化学体系中涉及物质传递的细节，可以在许多文章中找到[2-6]。

4.2 迁　　移

扩散和迁移对物质流量的相对贡献（以及那些物质的流量对总电流的贡献），在给定时间内对于溶液的不同位置是不同的。在电极附近，电活性物质通常由扩散和迁移两种过程来传递。在电极表面上这些物质的流量控制着反应的速度及因之在外电路流过的法拉第电流（见1.3.2节）。这种电流可以分为扩散电流和迁移电流，分别反映电极表面上电活性物质的流量中扩散和迁移的分量：

$$i = i_d + i_m \tag{4.2.1}$$

i_m和i_d的方向可能相同也可能相反，这要看电场的方向及电活性物质的电荷。三种还原实例示于图4.2.1中：带正电荷的，带负电荷的和不带电荷的物质。迁移分量对于在阴极上反应的阳离子和在阳极上反应的阴离子来说都与i_d有相同的方向。当阴离子在阴极上还原和阳离子在阳极上氧化时，它与i_d方向相反。

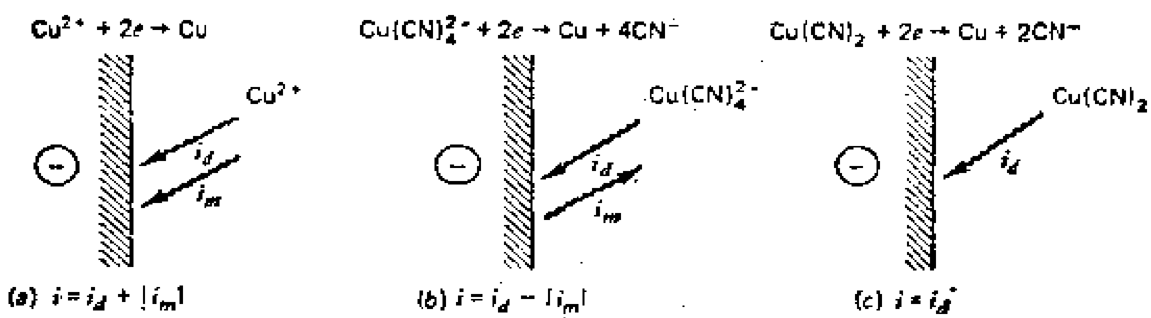


图 4.2.1　迁移电流有不同贡献的电极反应实例。均表示在带有负电荷的电极上的还原

（*a*）带正电荷的。（*b*）带负电荷的。（*c*）不带电荷的反应物

对于化学体系的许多电化学研究，如果电活性物质的流量中迁移分量可忽略的话，就可简化数学处理。这一节里，我们的讨论将是在近似的条件下进行。在文献（7～10）中，较深刻地论述了这一问题。

在本体溶液中（远离电极），浓度梯度通常是很小的，总电流

主要通过迁移来实现，所有带电物质都会起一份作用。对于物质j，在截面积为A的线性物质传递体系的本体区域，$i_j=i_{m,j}$，或

$$i_j=|z_j|FAu_jC_j\frac{\partial\phi}{\partial x} \tag{4.2.2}$$

在线性电场的情况下，

$$\frac{\partial\phi}{\partial x}=\frac{\Delta E}{l} \tag{4.2.3}$$

式中$\Delta E/l$是在距离l上电势变化ΔE所引起的梯度(V/cm)。因此

$$i_j=\frac{|z_j|FAu_jC_j\Delta E}{l} \tag{4.2.4}$$

根据（4.1.16），本体溶液的总电流为

$$i=\sum_j i_j=\frac{FA\Delta E}{l}\sum_j|z_j|u_jC_j \tag{4.2.5}$$

溶液的电导$L(\Omega^{-1})$是电阻$R(\Omega)$的倒数，由$i/\Delta E$（欧姆定律）给出；故

$$L=\frac{1}{R}=\frac{i}{\Delta E}=\frac{FA}{l}\sum_j|z_j|u_jC_j=\frac{A}{l}\kappa \tag{4.2.6}$$

式中电导率$\kappa(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$（也见2.3.3节）为

$$\kappa=F\sum_j|z_j|u_jC_j \tag{4.2.7}$$

同样，用电阻率$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$我们可以写出溶液电阻的方程式，此处$\rho=1/\kappa$

$$R=\frac{\rho l}{A} \tag{4.2.8}$$

因此，在本体溶液中，由离子的运动构成电流，对总电流i的每一种离子的贡献i_j由（4.2.2）式给出。离子j给预总电流的份数t_j，即j的迁移数由下式给出（也见方程式2.3.11和2.3.18）

$$t_j=\frac{i_j}{i}=\frac{|z_j|u_jC_j}{\sum_k|z_k|u_kC_k}=\frac{|z_j|C_j\lambda_j}{\sum_k|z_k|C_k\lambda_k} \tag{4.2.9}$$

4.2.1 电解时的迁移

虽然当电解时在本体溶液中是迁移传导电流，可是在电极附近会引起电活性物质的浓度梯度，从而也要发生扩散传导。确实，在某些情况下，我们会看到，电活性物质到电极的总流量是由于扩散造成的。为了说明这些作用，让我们以几个实例来讨论传导的“衡算图”法[11]。

实例4.1 讨论盐酸溶液在铂电极上的电解（图4.2.2 *a*）。因为H^+的当量电导λ_+和Cl^-的当量电导λ_-之间存在$\lambda_+ \simeq 4\lambda_-$的关系，于是从（4.2.9）式得$t_+=0.8$，$t_-=0.2$。假设单位时间内相当于10 *e* 的总电流通过电解池，在阴极上生成 5 个H_2分子，在阳极上生成 5 个Cl_2。（实际上一些O_2也可能在阳极上形成；为简便起见，我

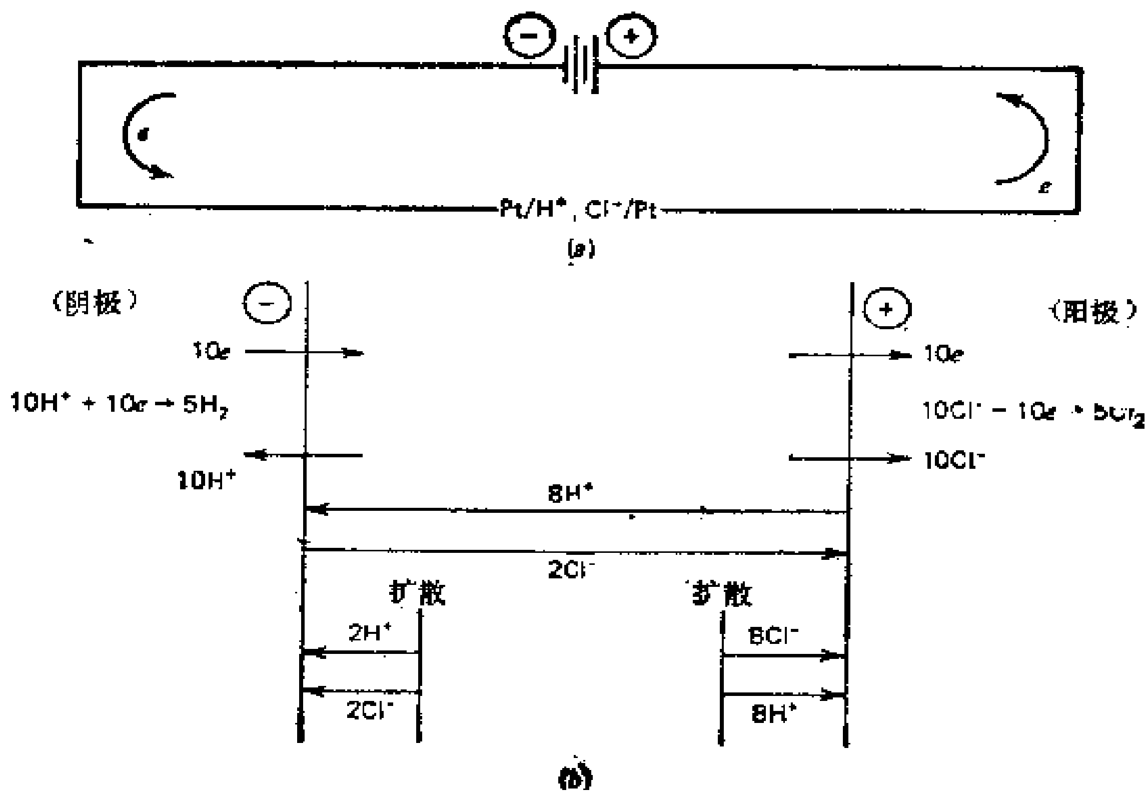


图 4.2.2 盐酸溶液电解时的衡算图

（*a*）电解池示意图。（*b*）假定10个电子通过外线路时总电流中各种贡献

们忽略这种反应。）在本体溶液中，总电流的传送是由 8 个H^+朝阴极运动和 2 个Cl^-朝阳极运动来实现（图4.2.2 *b*）。然而，为了维持稳定的电流，单位时间内必须提供10个H^+，而为了维持电中性，需另有 2 个H^+带着 2 个 Cl^-一道扩散到电极。同样，在阳极上，单位时间内要提供10个Cl^-，8个Cl^-必须带着 8 个 H^+一道由扩散来传送。因此，各种电流（任选 *e* 为单位）是：对于H^+，$i_d=2, i_m=8$；对于Cl^-，$i_d=8$，$i_m=2$。总电流为10。在迁移与扩散的方向相同的情况下，方程式4.2.1成立。

通常，对于带电物质的混合物，由第 *j* 种物质传导的电流的分数为t_j，因此，在总电流为 *i* 时，由 *j* 物质传导的电流大小是t_ji。每秒钟迁移的第 *j* 种物质的摩尔数是t_ji/z_jF。若第 *j* 种物质参加电解时，则每秒钟被电解的摩尔数是 $|i|/nF$，而每秒钟由于迁移到达电极的摩尔数是 $\pm i_m/nF$，其中正号用于 *j* 的还原，负号用于 *j* 的氧化。因而

$$\pm\frac{i_m}{nF}=\frac{t_ji}{z_jF}\tag{4.2.10}$$

或

$$i_m=\pm\frac{n}{z_j}t_ji\tag{4.2.11}$$

根据方程式4.2.1

$$i_d=i-i_m\tag{4.2.12}$$

$$i_d=i\left(1\mp\frac{nt_j}{z_j}\right)\tag{4.2.13}$$

式中负号用于阴极电流，正号用于阳极电流。应注意 *i* 和z_j 是有正负号的。

实例4.2　研究 $10^{-3}M\,Cu(NH_3)_4^{2+}$，$10^{-3}M\,Cu(NH_3)_2^{+}$，和$3\times10^{-3}M\,Cl^-$在0.1$M$ NH_3中的溶液在Hg电极上的电解（图4.2.3 *a*）。假设所有离子的极限当量电导是相等的，即

$$\lambda_{Cu(II)}=\lambda_{Cu(I)}=\lambda_{Cl^-}=\lambda\tag{4.2.14}$$

应用方程式4.2.9得：$t_{Cu(II)}=\frac{1}{3}$，$t_{Cu(I)}=\frac{1}{6}$，和$t_{Cl^-}=\frac{1}{2}$。

因此，设单位时间内通过6 e 的任选的电流，则本体溶液的迁移电流由1个Cu(Ⅱ)和1个Cu(Ⅰ)朝阴极运动，及3个Cl^-朝阳极运动来实现。该体系的总衡算图示于图4.2.3 b。于是，在此情况下在阴极上，Cu(Ⅱ)电解的电流的六分之一由迁移传送，六分之五由扩散传送。在计算Cu(Ⅱ)的物质传递时，两种方式都必须考虑。而不带电荷的NH_3对电流的传递并无作用，此时，它只是起稳定+1价和+2价铜的作用。由于溶液中离子的总浓度很小，所以这个电解池的电阻很大。

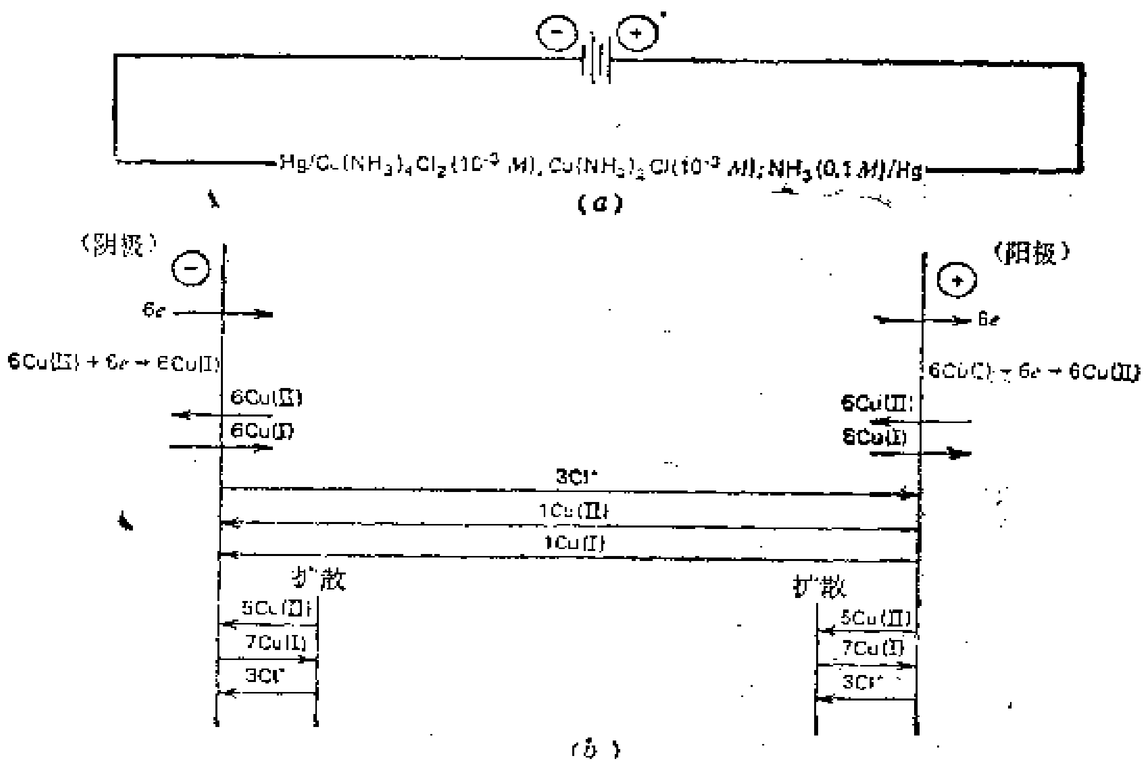
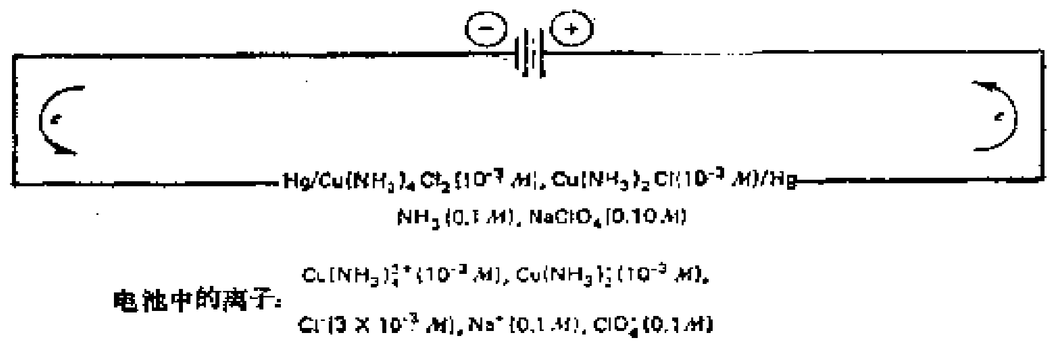


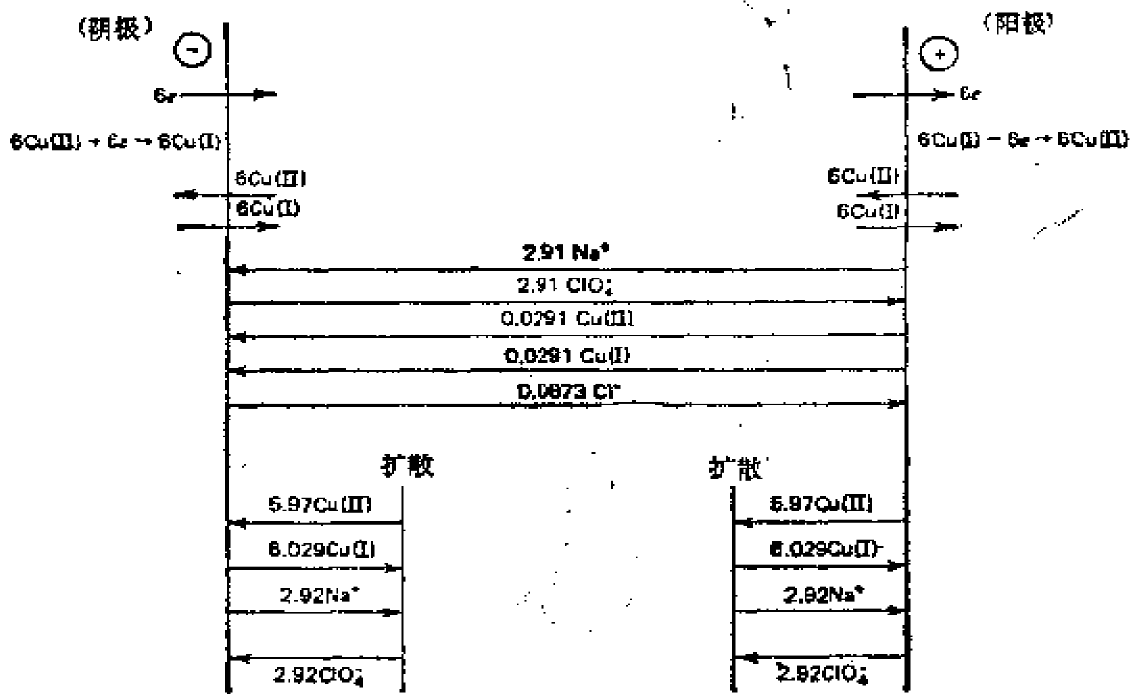
图 4.2.3 Cu(Ⅱ)，Cu(Ⅰ)，NH_3体系电解时的衡算图。(a)电解池的示意图。(b)假设6 e 通过外电路时电流中的各种贡献；$i=6$，$n=1$。对于阴极上的Cu(Ⅱ)，$|i_m|=(1/2)(1/3)(6)=1$（方程4.2.11），$i_d=6-1=5$（方程4.2.12）。对于阳极上的Cu(Ⅰ)，$|i_m|=(1/1)(1/6)(6)=1, i_d=6+1=7$

4.2.2 加入过剩支持电解质的作用

实例4.3 现在让我们讨论与例 2 相同的一个电解池（图4.2.4 *a*），差别是溶液含有0.10M $NaClO_4$作为支持电解质。Na^+ 和ClO_4^-



(*a*)



(*b*)

图 4.2.4 过量$NaClO_4$作为支持电解质的图4.2.3体系的衡算图。(*a*) 电解池的示意图。(*b*)假设6 e 在外电路通过时电流的各种贡献，$i=6$，$n=1$。$i_{Cu(II)}=[(2\times10^{-3})\lambda/(2\times10^{-3}+10^{-3}+3\times10^{-3}+0.2)\lambda]=0.0097$，对于阴极上的Cu(Ⅱ)，$|i_m|=(1/2)(0.0097)(6)=0.03$，$i_d=6-0.03=5.97$

不参与电子传递反应；但是，因为它们的浓度很高，在本体溶液中它们传递大量的电流。假设$\lambda_{Na^+}=\lambda_{ClO_4^-}=\lambda$，并且Cu(Ⅱ)，Cu(Ⅰ)和$Cl^-$和例4.2中浓度相同，于是，得到以下的迁移数：$t_{Na^+}=t_{ClO_4^-}=0.485$，$t_{Cu(Ⅱ)}=0.0097$，$t_{Cu(Ⅰ)}=0.00485$，$t_{Cl^-}=0.0146$。该电解池的衡算图（图4.2.4 *b*）表明，大部分Cu(Ⅱ)是因扩散到达阴极的，因而迁移到达阴极的仅仅是总流量的0.5%。因此，添加过量惰性的或非电活性的离子（支持电解质），降低了迁移在电活性物质和反应物分子物质传递中的作用，由于消去了物质传递方程式中（例如方程式4.1.10和4.1.11）$\nabla\phi$或$\partial\phi/\partial x$项，简化了电化学体系的数学处理。此外，支持电解质还起着降低电解池电阻的重要作用（并且在分析应用中，它可以降低或消除基底的影响）。

表4.2.1中的数据可以说明支持电解质对极限电流的影响，表中数据表示Pb(Ⅱ)在溶液中加入不同量的KNO_3时在滴汞电极（极谱）上还原的极限电流。KNO_3浓度低时比KNO_3浓度高时的极限电流要大得多。因为在KNO_3浓度低的情况下，Pb(Ⅱ)传导总电流的相当大的一部分，发生带正电荷的Pb(Ⅱ)向负极的迁移。在KNO_3浓度高时，K^+的迁移代替了Pb(Ⅱ)的迁移，因而观察到的电流完全是纯扩散电流。

表 4.2.1 添加KNO_3对Pb(Ⅱ)还原的极限电流的影响①

添加的KNO_3 *M*	极限电流 μA	添加的KNO_3 *M*	极限电流 μA
0	17.6	0.001	12.0
0.0001	16.2	0.005	9.8
0.0002	15.0	0.1	8.45
0.0005	13.4	1.0	8.45

① $PbCl_2$的浓度是$0.95\times10^{-3}M$。〔根据J. J. Lingane and I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 61, 1045[3] (1939)〕。

4.3 扩　　散

在1.4节和1.5节里，从现象出发已给出了扩散的数学方程式。因为在许多电分析技术中，我们将要涉及到扩散所引起的物质传递，因之周密地考察扩散现象和描述它的数学模型是恰当的[12~14]。

4.3.1　微观观点——非连续源模型

通常，导致混合物均匀化的扩散是由于"随意散步"过程所致。通过讨论一维的随意散步，可以得到这种过程的一个简单图形。讨论一个被限定在一维轨道上的分子，且受到布朗运动的溶剂分子的撞击，其运动的步长为 l，每单位时间 τ 走一步。试问"在时间 t 之后，分子将在什么地方呢?"我们对此只能回答出在时间 t 时分子处于各种位置的概率❶。或者说，我们可以想象在 $t=0$ 时，大多数分子集中在一条线上，并求出在时间 t 时，分子将是怎样分布的（见图4.3.1）。

这种分布服从一般的概率分布（图 4.3.2）。因此，在时间 τ 时，分布恰好相等，即是分子处在 $+l$ 和 $-l$ 处；而在时间为 2τ 时，在 $+2l$，0和 $-2l$ 处，所具有的相对概率分别为1,2和1等等。概率的通式，即在 m 时间单位（$m=t/\tau$）之后，分子在给定位置上的概率 $P(m,r)$ 由二项式系数给出

$$P(m,r)=\frac{m!}{r!(m-r)!}\left(\frac{1}{2}\right)^m \tag{4.3.1}$$

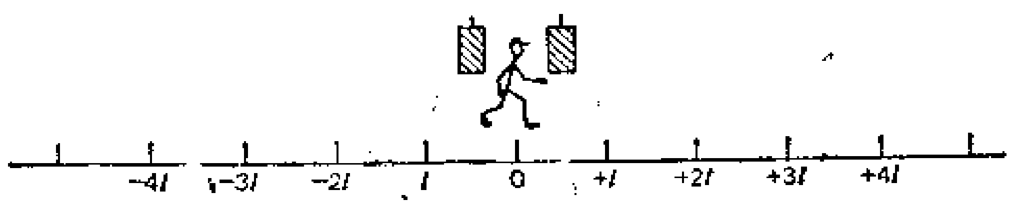


图 4.3.1　一维随意散步或"喝醉酒的水兵"问题

❶ 这个问题有时称为"喝醉酒的水兵"问题，我们想象一个从酒吧间出来的喝得酩酊大醉的水兵，他随意地左右摇晃（每摇晃一步的间隔为 l，每 τ 秒走一步）。在一定的时间 t 之后，这个水兵倒在街上某一距离的概率是什么？（见图4.3.1）。

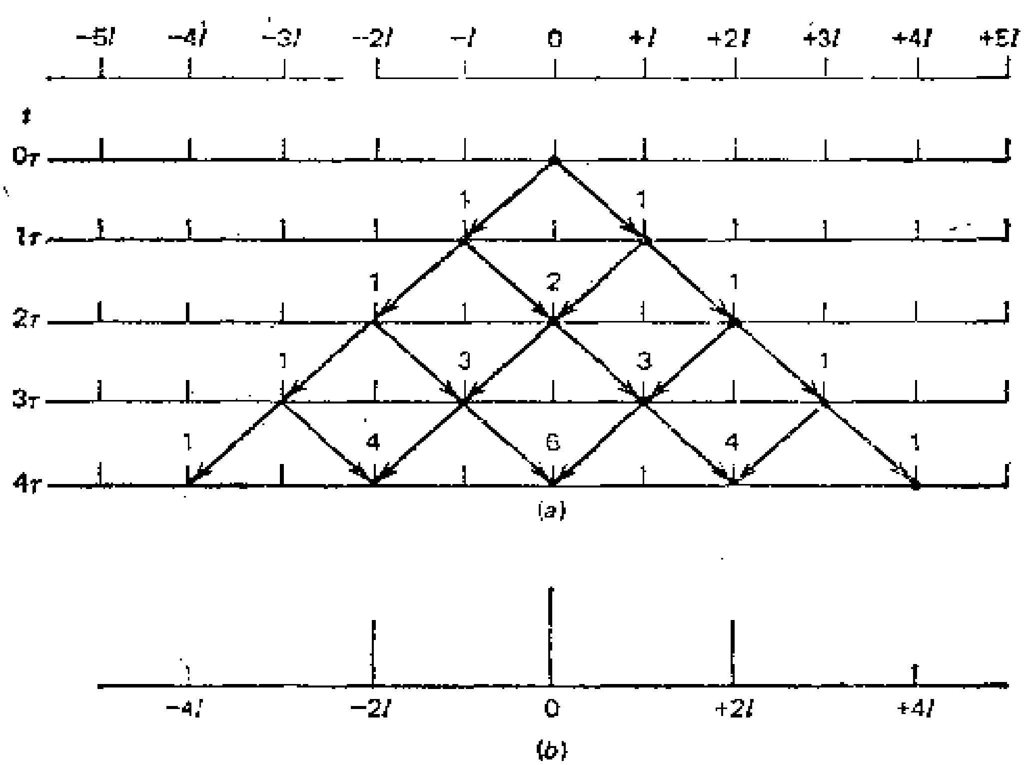


图 4.3.2 （a）在 0 到 4 时间单位内，一维随意散步问题的概率分布。（b）在$t=4\tau$时，表示分布的示意图。在此时间，$x=0$处的概率是6/16，$x=\pm 2l$处是4/16，$x=\pm 4l$处是1/16

此处，位置族的定义为 $x=(-m+2r)l$，$r=0,1,\cdots m$。分子的均方（或平均方）位移$\overline{\Delta^2}$可以通过把一些位移的平方总和再除以概率总数（2^m）来计算。所用的一些位移的平方就和统计学中我们得到的标准偏差一样，因为运动可能是正或负两种方向，并且位移的总和总是为零。这种步骤示于表 4.3.1 中。通常，$\overline{\Delta^2}$由下式给出

$$\overline{\Delta^2}=ml^2=\frac{t}{\tau}l^2=2Dt \qquad (4.3.2)$$

式中D是扩散系数，$l^2/2\tau$是与步长及步频率有关的实验常数❶。它的因次为长度²/时间，而在电化学研究中通常用cm²/sec。因

❶ 这是由爱因斯坦（Einstein）于1905年用其它方法导出的。D有时以$fl^2/2$给出，其中f是单位时间的位移数（$=1/\tau$）。

表 4.3.1 随意散步过程的分布[①]

t	n[②]	Δ[③]	$\Sigma\Delta^2$	$\overline{\Delta^2}=\frac{1}{n}\Sigma\Delta^2$
0τ	$1(=2^0)$	0	0	0
1τ	$2(=2^1)$	$\pm l(1)$	$2l^2$	l^2
2τ	$4(=2^2)$	$0(2),\pm 2l(1)$	$8l^2$	$2l^2$
3τ	$8(=2^3)$	$\pm l(3),\pm 3l(1)$	$24l^2$	$3l^2$
4τ	$16(=2^4)$	$0(6),\pm 2l(4),\pm 4l(1)$	$64l^2$	$4l^2$
$m\tau$	2^m		$mnl^2(=m2^ml^2)$	ml^2

① l＝步长，l/τ＝步频率，
$t=m\tau$＝时间间隔。
② 概率的总数。
③ Δ＝可能的位置；括号内为相对概率。

此，在时间 t 时，均方根位移为

$$\overline{\Delta}=\sqrt{2Dt} \tag{4.3.3}$$

这个方程式提供了一种估算扩散层厚度的简捷的经验法则（例如，在给定的时间内，平均来说产物分子离开电极多远）。对于水溶液，D的典型数值为$5\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$，因此，在1msec内建立的扩散层厚度是$10^{-4}$cm，在0.1sec内是$10^{-3}$cm，在10sec内是$10^{-2}$cm。

当m⟶∞时，能给出方程式 4.3.1 的连续形式。例如，在 $t=0$ 时处在原点上的N_0分子，在某个时间 t 以后的分布可用高斯(Gaussian) 曲线描述。在以位置 x 为中心Δx宽的一小段区域内，分子数$N(x,t)$为[15]

$$\frac{N(x,t)}{N_0}=\frac{\Delta x}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \tag{4.3.4}$$

4.3.2 菲克扩散定律

菲克定律是把物质的流量及它的浓度描述为时间和位置函数的微分方程。我们讨论线性（一维）扩散的情况。在时间 t，给定位置 x 上物质O的流量写为 $J_O(x,t)$，它是O的净物质传递速度，其单位是单位时间，单位面积上的物质量（例如 $\text{mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$）。

因此，$J_O(x,t)$ 代表在每秒钟内，在某一块垂直于扩散轴的每平方厘米面积上通过的O的摩尔数。菲克第一定律阐明流量与浓度梯度 $\partial C_O/\partial x$ 成正比：

$$-J_O(x,t)=D_O\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \tag{4.3.5}$$

这个方程式可以从下述的微观模型导出。讨论在位置 x 上，并假设在时间 t 时，$N_O(x)$ 分子位于 x 的左边，$N_O(x+\Delta x)$ 分子位于 x 的右边（图4.3.3）。在时间增量 Δt 期间，由于随意散步过程，这些分子的一半在两个方向上均移动 Δx，因此，在 x 处通过面积 A 的净流量由从左边移动到右边和从右边移动到左边的分子数之差给出：

$$J_O(x,t)=\frac{1}{A}\;\frac{\dfrac{N_O(x)}{2}-\dfrac{N_O(x+\Delta x)}{2}}{\Delta t} \tag{4.3.6}$$

通过乘以 $\Delta x^2/\Delta x^2$，并且用 $C_O=N_O/A\Delta x$ 表示O的浓度，从方程4.3.6我们导出

$$-J_O(x,t)=\frac{\Delta x^2}{2\Delta t}\;\frac{C_O(x+\Delta x)-C_O(x)}{\Delta x} \tag{4.3.7}$$

根据扩散系数的定义即从（4.3.2）式 $D_O=\Delta x^2/2\Delta t$，并且使 Δx 及 Δt 趋于零，就得到（4.3.5）式。

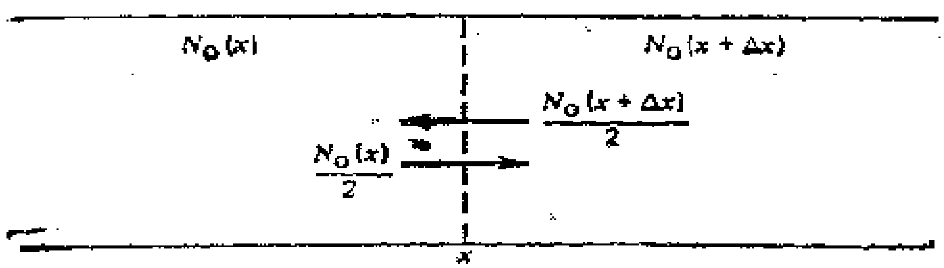


图 4.3.3 溶液中 x 处的流量

菲克第二定律是关于O的浓度随时间的变化：

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2}\right) \tag{4.3.8}$$

这个方程式可从第一定律如下导出。x 处浓度的变化由宽度为 dx 的

单元体的输入和输出流量之差给出（图4.3.4）。

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=\frac{J(x,t)-J(x+dx,t)}{dx} \qquad (4.3.9)$$

应当注意，J/dx具有（mol·sec^{-1}·cm^{-2}）/cm的因次，或者需要的时候取单位时间浓度的变化。在$x+dx$处的流量可按在x处的普遍

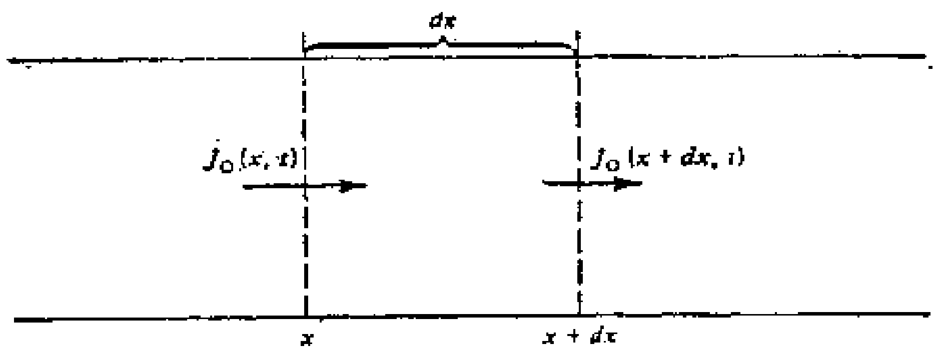


图 4.3.4 在x处单元体输入和输出的流量

方程式给出

$$J(x+dx,t)=J(x,t)+\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}dx \qquad (4.3.10)$$

而从方程式（4.3.5），我们又得到

$$-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}D_O\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \qquad (4.3.11)$$

把方程（4.3.9）到（4.3.11）结合起来，得：

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[D_O\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right)\right] \qquad (4.3.12)$$

当D_O不是x的函数时，得到（4.3.8）式。在后面的几章中，我们将有许多场合在各种边界条件下解（4.3.8）式。这个方程式的解可得出浓度分布$C_O(x,t)$，而电极表面上的流量将给出电流。

对于任意的几何图形，菲克第二定律的通式是

$$\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\nabla^2 C_O \qquad (4.3.13)$$

式中∇^2是拉普拉斯算符，各种几何形状的∇^2的形式列于表4.3.2中。

因而，对于涉及平板电极的问题，线性扩散方程式（4.3.8）是适合的（图4.3.5 a）。有关球状电极的问题，例如悬汞电极，必须使用扩散方程式的球状形式去解（图4.3.5 b）。

$$\frac{\partial C_O(r,t)}{\partial t}=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O(r,t)}{\partial r^2}\right)+\frac{2}{r}\left(\frac{\partial C_O(r,t)}{\partial r}\right) \tag{4.3.14}$$

线性方程和球形方程之间出现的差异，是因为球形扩散是通过不断增大的面积来进行的，原因是 r 在不断增大。

表 4.3.2　不同几何形状的拉普拉斯算符的形式

类　型	变　量	∇^2	例
线性	x	$\partial^2/\partial x^2$	平板盘电极
矩形	x,y,z	$\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$	立方形电极
球形	r	$\partial^2/\partial r^2+(2/r)(\partial/\partial r)$	悬汞电极
圆柱形（轴向）	r	$\partial^2/\partial r^2+(1/r)(\partial/\partial r)$	丝状电极

如果O代表参加下列电极反应的电活性物质

$$O+ne\longrightarrow R \tag{4.3.15}$$

（并且假定无其它电极反应发生），电流密度 i/A 与电极表面上（$x=0$）O的流量 $J_O(0,t)$ 由下式关联

$$-J_O(0,t)=\frac{i}{nFA}=D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{4.3.16}$$

因为单位时间内在电极上传递的电子总数，必须与该时间内到达电极的O的量成比例。如果溶液中存在几种电活性物质，那么电流就与电极表面上所有这些物质流量的总和有关。因此，对于 q 种可还原的物质

$$\frac{i}{FA}=\sum_{k=1}^{q}n_k J_k(0,t)=\sum_{k=1}^{q}n_k D_k\left[\frac{\partial C_k(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{4.3.17}$$

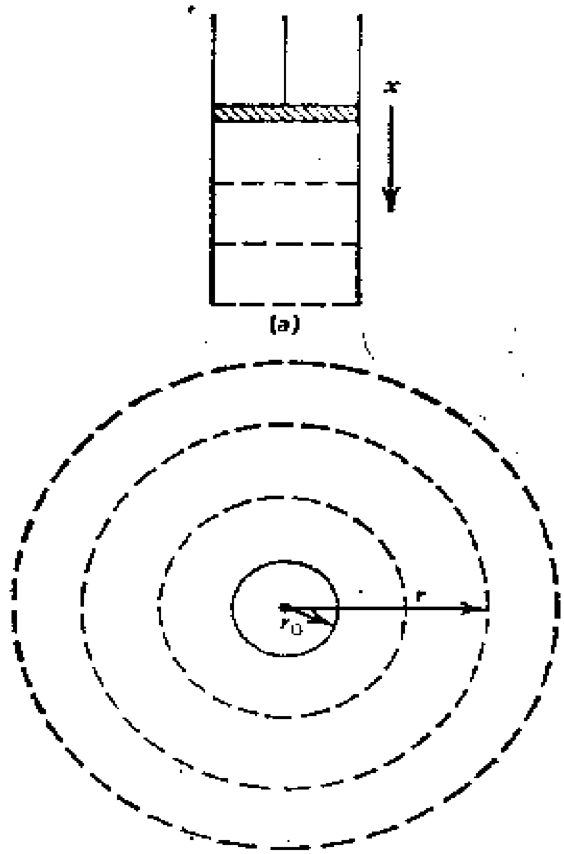


图 4.3.5 在不同电极上发生的扩散类型
（a）平板电极的线性扩散。（b）悬汞电极的球形扩散

4.3.3 电化学问题中的边界条件

在解决电化学问题中的物质传递部分时，要写出溶液中每种物质（O，R，…）的扩散方程式（或一般的物质传递方程式）。这些方程式的解，也就是说，要得出计算作为 x 和 t 的函数的 C_O，C_R，…的方程式，这就要求给出初始条件（$t=0$的数值）和两个边界条件（在某些 x 值时的数值）。典型的初始条件和边界条件包括以下几条。

（a）初始条件 通常的形式是

$$C_O(x,0)=f(x) \tag{4.3.18}$$

例如，假设O在实验开始时，在本体浓度 C_O^* 的整个溶液内是均匀

分布的，则初始条件为

$$C_O(x,0)=C_O^*(\text{对于所有}\,x) \quad (4.3.19)$$

假如最初溶液中不存在R，那么

$$C_R(x,0)=0\ (\text{对于所有}\,x) \quad (4.3.20)$$

（b）**半无限边界条件**　通常，电解池与实验时间内扩散路径的长度相比大得多，以致于电解池壁的影响在电极上是觉察不到的。因此，可以假设离电极远的地方（$x\to\infty$），浓度达到一个恒定的值，例如，就跟开始的浓度一样，因而

$$\lim_{x\to\infty}C_O(x,t)=C_O^* \quad (\text{在所有}\,t\,\text{下}) \quad (4.3.21)$$

$$\lim_{x\to\infty}C_R(x,t)=0 \quad (\text{在所有}\,t\,\text{下}) \quad (4.3.22)$$

对于薄层电化学电池，在距离电极 l 远的电池壁，约为扩散路径的长度，在 $x=l$ 处的边界条件代替了 $x\to\infty$ 的边界条件。

（c）**电极表面边界条件**　通常另外的一些边界条件是与电极表面上的浓度或浓度梯度有关的。例如，

$$C_O(0,t)=f(E) \quad (4.3.23)$$

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=f(E) \quad (4.3.24)$$

式中 $f(E)$ 是电极电势的某一函数，它可从一般的电流-电势特性曲线得到，它也可能是一些特殊的情况（例如能斯特方程）。如果电流是一个被控制的量，则流量方程式可给出边界条件；例如，

$$-J_O(0,t)=\frac{i}{nFA}=D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=f(t)$$

$$(4.3.25)$$

还可以利用电极反应中的物质守恒，例如，当O在电极上转变为R（方程式 4.3.5）并且O和R在溶液相中均可溶时，在电极上参加电子传递的每一个O都必然生成一个R。由此

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}+D_R\left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=0 \quad (4.3.26)$$

因为 $J_O(0,t)=-J_R(0,t)$。

在下面几章，我们将在各种条件下探讨扩散方程式的解。解决

这一问题的数学方法，在附录A中简要地加以叙述。

4.4 参考文献

1. M. Planck, *Ann. Physik.*, 39, 161; 40, 561 (1890).
2. J. Newman, *Electroanal. Chem.*, 6, 187 (1973).
3. J. Newman, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 5, 87 (1967).
4. C. W. Tobias, M. Eisenberg, and C. R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 359C (1952).
5. W. Vielstich, *Z. Elektrochem.*, 57, 646 (1953).
6. N. Ibl, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 35, 353 (1963).
7. G. Charlot, J. Badoz-Lambling, and B. Trémillon, "Electrochemical Reactions," Elsevier, Amsterdam, 1962, pp. 18–21, 27–28.
8. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography," 2nd ed., Interscience, New York, 1952, Vol. 1, Chap. 7.
9. K. Vetter, "Electrochemical Kinetics," Academic Press, New York, 1967.
10. J. Koryta, J. Dvorak, and V. Bohackova, "Electrochemistry," Methuen & Co., Ltd., London, 1970, pp. 88–112.
11. J. Coursier, as quoted in Reference 7.
12. W. Jost, *Angew. Chem.* (*Intl. Ed.*), 3, 713 (1964).
13. W. J. Moore, "Physical Chemistry," 3rd ed., Prentice Hall, New York, 1962, pp. 232–4.
14. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena," Wiley, New York, 1960.
15. See, for example, L. B. Anderson and C. N. Reilley, *J. Chem. Educ.*, 44, 9 (1967).

4.5 习　题

4.1　0.1M NaOH溶液在铂电极上电解，其反应是：

$$(\text{阳极})\ 2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e$$

$$(\text{阴极})\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

画出体系在稳定状态下工作的衡算图。假设外电路中有20e通过，应用表2.3.2中的λ_0值，估算迁移数。

4.2　含有$10^{-3}M$ $Fe(ClO_4)_3$和$10^{-3}M Fe(ClO_4)_2$的溶液，在铂电极上电解（假设两种盐都完全离解）：

$$(\text{阳极})\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$$

$$(\text{阴极})\ Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$

假设Fe^{3+}，Fe^{2+}，ClO_4^-的λ值都相等，并假设外电路中有10e流过。画出

该体系在稳定状态下工作的衡算图。

4.3 有一个电化学体系，它能用半无限边界条件的方程来描述，且电池壁至少必须离开电极为五倍“扩散层厚度”。某物质的扩散系数 $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$，求对于 100sec 的实验时间，工作电极和电池壁之间的距离要求多大？

4.4 根据方程式（见方程4.1.16），淌度u_j与扩散系数D_j有关

$$u_j=\frac{|z_j|FD_j}{RT}$$

（a）从表2.3.2中的淌度数据，估算25℃下H^+，I^-和Li^+的扩散系数。

（b）写出从λ的值估算D的方程式。

4.5 应用4.3.2节的方法，推导球形扩散的菲克第二定律（方程4.3.14）。〔提示：由于在r和$r+dr$处扩散穿过不同的面积，所以通过讨论每秒扩散的摩尔数更为方便的是要得到dr内浓度的变化（而不是流量）。〕

第五章　控制电势微电极技术
——电势阶跃法

在下两章研究的方法中，强制工作电极电势附合于一个已知程序。它可以是恒定的，也可以是以预定的方式随时间变化的，而电流则作为时间或电势的函数来测量。在下面五章的方法中，电极是一个微电极，且溶液体积足够大，以致于通过的电流不改变电活性物质的本体浓度。这种原则就是通常所说的小的 A/V 条件。在这一章，我们将讨论的体系是其中电活性物质的物质传递仅仅是由于扩散造成。再之，暂且把我们的眼界局限于工作电极受到按阶跃函数变化的电势扰动时的方法。这一类技术大概是最简单的，并且它包括着一些可用于电化学的最为有效的实验方法。

5.1　阶跃实验概述

5.1.1　技术的类型

图 5.1.1 是一个基本实验体系图。一个称为恒电势仪的仪器控制工作电极-辅助电极对的电压，并且它调节此电压以便维持工作电极和参比电极之间的电势差（它通过高阻抗反馈回路来查觉）与函数发生器提供的程序一致。我们也可以把恒电势仪看作一个有源元件，它的任务是，迫使工作电极随时要流过为达到所希电势所要求的任何电流。由于电流和电势有函数关系，因此电流是单值的，这样，恒电势仪的响应（电流）实际上是实验的观测量。介绍这种设备的设计，请看第十三章。

图 5.1.2 a 是在基本电势阶跃实验中所应用的波形图。让我们讨论它对固体电极与不搅拌的含电活性物质的溶液界面的作用。用放入除氧的 DMF 中的蒽作为一个例子。我们知道，通常有一个不

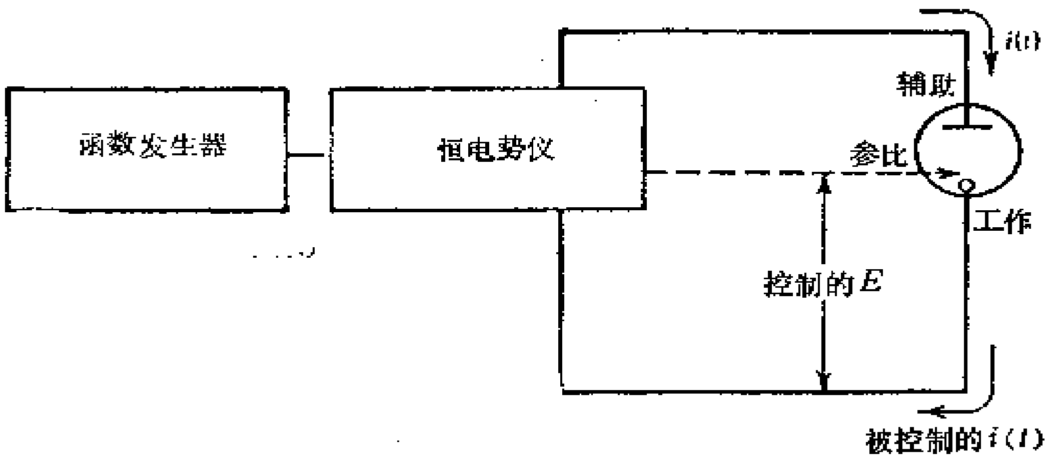


图 5.1.1 控制电势实验的实验装置示意图

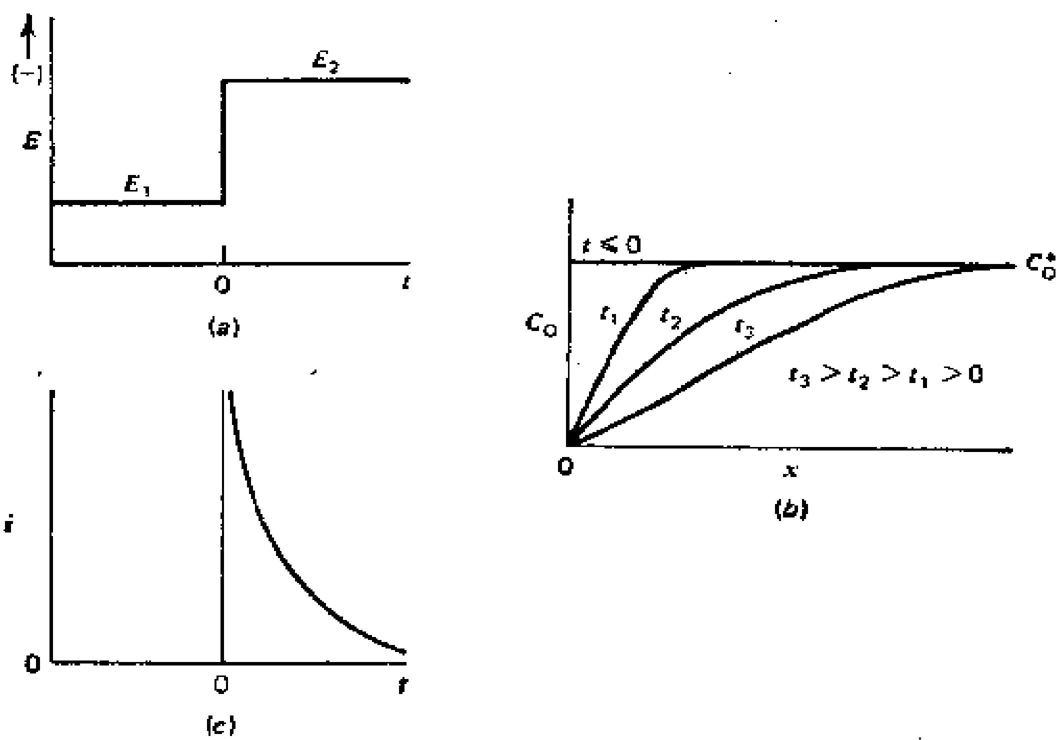


图 5.1.2 (*a*)阶跃实验的波形，该实验中物质O在E_1时是非电活性的，而在E_2以扩散极限速度还原。(*b*)实验中不同时间的浓度分布。(*c*)电流与时间的关系曲线

发生法拉第过程的电势范围，令E_1处于这个范围中。从另一方面来说，我们还可以找到一个电势，在该电势下蒽还原动力学是相当的快，以致没有蒽能在电极上存在，它的表面浓度接近于零。我们认为E_2是在这个“物质传递控制”的范围内。试问此体系对于阶跃扰动的响应如何呢？

首先，电极必须立即把其附近的蒽还原成稳定的阴离子自由基：

$$\text{An} + e \longrightarrow \text{An}^{\overline{\cdot}} \tag{5.1.1}$$

这个步骤要求一个很大的电流，其后的电流只能是靠着还原造成的浓度梯度，它才能产生一个流向电极表面的蒽的净流量。由于这种物质在E_2时不能在电极上存在，它必须通过还原消除。蒽的流量，也就是电流，与电极表面的浓度梯度成比例。然而应当注意，连续的蒽的流动就造成了贫蒽区的变厚；这样表面上浓度分布的斜率就随时间下倾，电流也是如此。图5.1.2 *b* 和图5.1.2 *c* 描述了这种效应。因为电流是作为时间的函数记录的，这类实验称为计时电流法。

假定我们现在研究上述蒽溶液中一组阶跃实验。每次实验之间搅拌溶液，使得初始条件总是相同的。同样，初始电势（阶跃之前）选择在没有法拉第过程发生的一个恒定值上。如图5.1.3 *a* 描绘的那样，每次实验改变的是阶跃电势。进一步假设实验1阶跃到蒽仍不是电活性的电势；实验2和3的电势是蒽能被还原但是不够充分，以致于表面浓度还不为零时的电势；而实验4和5就阶跃到物质传递控制范围内的电势。显然，实验1得不到法拉第电流，而实验4和5给出的是我们在上述计时电流情况中所得到的相同的电流。在4和5中表面浓度为零；因此扩散多快蒽就来的多快，这一因素限制了电流。一旦电极电势加大到这一条件可应用时，电势就不再影响电解电流了。实验2和3的情况却不同，因为还原过程还没有占优势，一些蒽还能存在于电极上，可是它的浓度小于本体值，于是蒽扩散到表面，在表面它必然要通过还原而消除。由于本体和表面浓度之差小于物质传递控制情况时之差，所以每单位时间

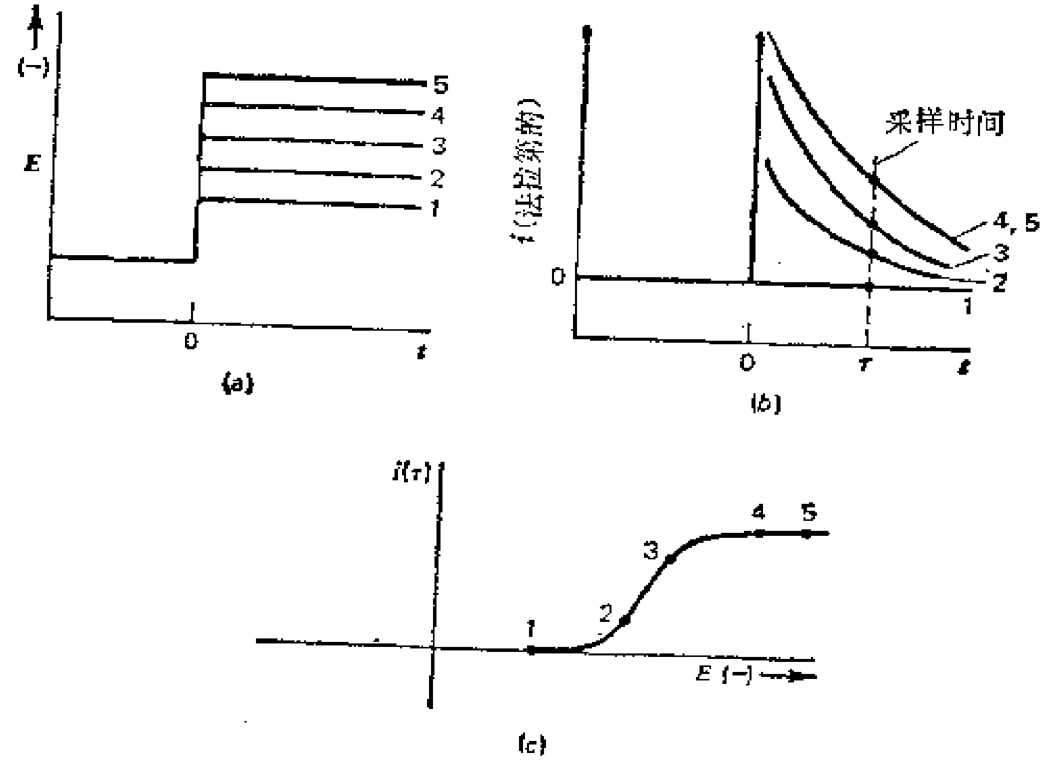


图 5.1.3 采样电流伏安法。(a) 应用在一组实验中的阶跃波形。(b) 阶跃响应所观察到的电流-时间曲线。(c) 采样电流伏安图

到达表面的物质就少，电流（对于相应的时间）就小于实验4和5，虽然贫化效应仍然可应用，但它意味着电流仍随时间衰减。

假设我们在每一阶跃实验的某一固定时间 τ 测量电流，这样我们可以作出采样电流 $i(\tau)$ 对阶跃的电势图。如图5.1.3 *b* 和 5.1.3 *c* 所示，电流-电势曲线的波形与以前（第一章）讨论的对流条件下稳态伏安法中所遇到的十分相象。这种实验称为采样电流伏安法，它实际上是直流极谱法（滴汞电极上的伏安法）以及较新的脉冲极谱法的基础。

讨论一下图 5.1.4 *a* 表示的电势图的作用。正向阶跃，即在 $t=0$ 时由 E_1 跃迁到 E_2，正好就是我们刚才讨论过的实验。在时间间隔 τ，它使得在电极附近区域形成还原产物（例如蒽的阴离子自由基）。

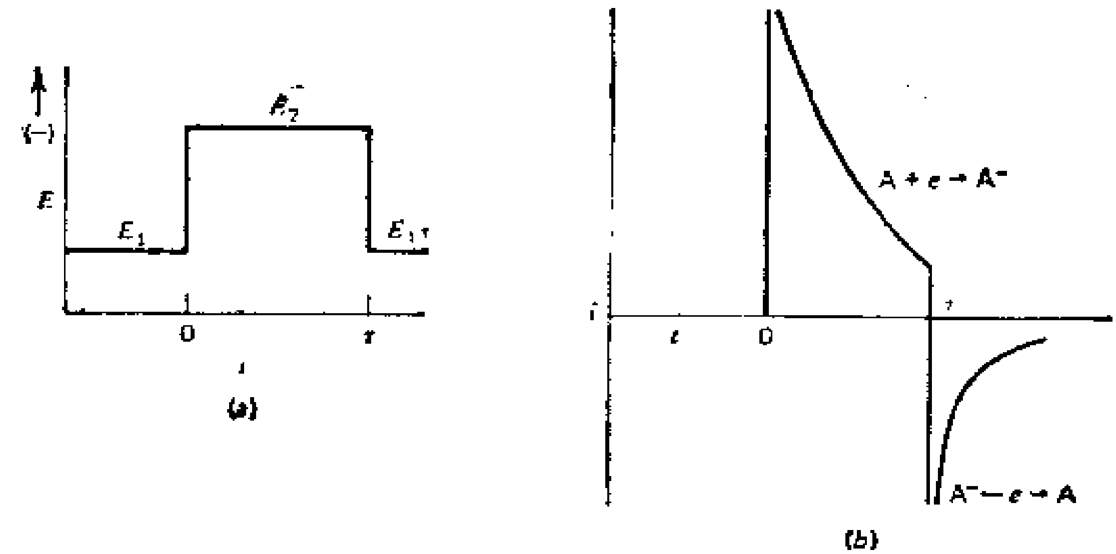


图 5.1.4 双电势阶跃计时电流法
（a）典型波形。（b）电流响应

然而，在实验的第二个状态，即 $t = \tau$ 以后，电势回到E_1，此时电极上只有氧化态（例如蒽）才是稳定的，阴离子自由基不能共存，因此当其开始再氧化时，电流就要大大下跌(图 3.1.4 b），这是贫化效应造成的。

这种实验称为双电势阶跃计时电流法，是本书中有关反向技术的第一个例子。反向技术是大量的而且是不断发展的一类方法，其主要特征是电解产物开始要生成（正向时），然后电解反向，使开始的产物以直接的方式通过电解来检测。这些方法成为研究复杂电极反应的有力工具，我们将更多地对它们加以讨论。

5.1.2 检　　测

在控制电势实验中，一般的可观测量是电流作为时间或电势的函数。在某些实验中，记录电流对时间的积分是很有用的。因为积分表示通过电荷的数量，所以这些方法是电量的方法。最突出的例子是计时电量法和双电势阶跃计时电量法，它们是相应的计时电流法的积分量。图5.1.5表示的是图5.1.4 a 双阶跃程序的电量响应。

我们可以很容易看出图5.1.4 b 和图5.1.5之间是通过积分联

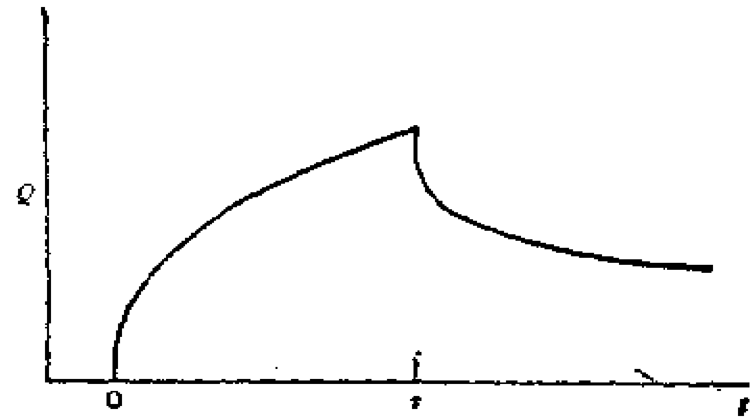


图 5.1.5 双电势阶跃计时电量法的响应曲线。
阶跃波形与图5.1.4 a 中类似

的。正向阶跃时由于还原注入的电量，在反向时又由于氧化被取出。

偶尔记录电流对时间或电势的导数也是有意义的。尽管如此，这种导数技术并不常用，因为它们会提高讯号的噪声（见第十三章）。

包括卷积（或半积分），半微分或电流函数的其它变换等几种更为复杂的检测方式也都得到了有效的应用。由于它们建立在很难解的数学基础上，我们把对它们的讨论放在稍后一些章节（第六，七章）进行。

5.1.3 可应用的电流-电势特性

从上一节所叙述的实验的定性理解中，我们看出有可能发展一个电流函数所呈现的普遍形状的理论。然而，我们的兴趣在于从这些电流-时间或者电流-电势曲线中，得到有关电极过程的定量数据，而这样就需要建立一个理论，它能根据时间、电势、浓度、物质传递系数、动力学参数等等实验参数定量地预示响应函数。通常，控制电势实验可以借助电流-电势特性来处理：

$$i = nFAk^0[C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E-E^{0'})} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}] \tag{5.1.2}$$

并还要结合菲克定律，这样可以给出与时间有关的表面浓度$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$。这种方法几乎总是很困难的，有时不能得到闭合形式的解。此时不得不用数值解或近似解。

科学中通常选用的方法是设计实验，使其可以应用简单的数学处理。下面几种特殊情况就是这样。

（a）大幅度电势阶跃 如果电势阶跃到物质传递控制区，那么电极表面电活性物质的浓度接近于零，电流完全受物质传递控制。电极动力学不再影响电流，因此普通的i-E特性完全没有必要了。在此情况下，i与E无关。

（b）小幅度电势变化 如果电势扰动很小，而且存在一对氧化还原偶（因之建立平衡电势），那么电流和电势由线性的i-η关系（第3.5.3节）所关联

$$i = \frac{-nFi^0}{RT}\eta = \frac{-\eta}{R_{ct}} \qquad (5.1.3)$$

（c）可逆(能斯特)电极过程 对于很快速的电极动力学，我们已经看到普通的i-E关系式（5.1.2）变为能斯特形式的关系式（第3.5.5节）：

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \qquad (5.1.4)$$

此处不包含动力学参数k^0和α，并且数学论述也几乎总是被大大地简化了。

（d）完全不可逆电极过程 当电极动力学十分迟缓（k^0很小）时，（5.1.2）式的阳极和阴极项决不会同时都成为主要的。即当一个大的净阴极电流流过时，（5.1.2）式中第二项的作用很小，可以忽略，反之亦然。为了观测此净电流，必须强力地活化正向过程（用施加过电势），这样逆反应完全被阻止。在这种情况下，观测总是在“塔菲尔区”进行，因此（5.1.2）式中的一项就可以忽略（也见第3.5.3节）。

遗憾的是电极过程并不总是十分快速或十分迟缓的，我们有时必须考虑全部的i-E特性。在这些准可逆（或准能斯特情况）中，

我们认为净电流包括着正反向电荷传递引起的可观的活化分量。

5.2 扩散控制下的电势阶跃

5.2.1 平板微电极

上面我们讨论了电势从一个没有电解发生的值，瞬时改变到蒽还原受物质传递控制区中的某个值时的实验，并且我们能够定性地理解电流-时间响应。现在我们将推导这种实验的定量处理。假定有一个平板电极（例如铂圆盘）在未搅拌的溶液中。不用蒽作例子，我们讨论普通的反应 $O+ne \longrightarrow R$。无论这个过程的动力学基本上是快速的还是迟缓的，它们可以通过一个足够负的电势来活化（除非溶剂或支持电解质首先还原）❶，于是O的表面浓度实际上变成零。这个条件在任何更负的电势下均能维持。下面将要讨论我们的瞬时阶跃在这个区域结束的情况。

(a) 扩散方程式的解 极限扩散电流 i_d 和浓度分布 $C_O(x,t)$ 的计算涉及到解线性扩散方程式：

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \tag{5.2.1}$$

边界条件是

$$C_O(x,0)=C_O^* \tag{5.2.2}$$

$$\lim_{x\to\infty}C_O(x,t)=C_O^* \tag{5.2.3}$$

$$C_O(0,t)=0 \quad（对于 t>0） \tag{5.2.4}$$

初始条件（5.2.2）式只表明在实验开始 $t=0$ 之前，溶液是均一的，而半无限条件（5.2.3）式指的是离电极足够远的区域不受实验的干扰。第三个条件（5.2.4）式表示电势变化后的表面条件，它真正体现了我们这个具体的实验。

附录A.1.6节给出了表明（5.2.1）式拉普拉斯变换后的表达

❶ 这些主要成分的还原造成了大的电流，一般说这就使得当电势负到它们开始还原后，就不能进行电化学研究了。在一定的实验中，在某一电势下发生这种严重的干扰时，此电势称为阴极基底极限电势。同理，主要成分氧化时，也有阳极基底极限电势。

式，应用条件（5.2.2）和（5.2.3）得到：

$$\overline{C}_O(x,s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-\sqrt{s/D_O}x} \tag{5.2.5}$$

通过利用表面条件（5.2.4），可以求出函数 $A(s)$，然后 $\overline{C}_O(x,s)$ 可以逆变换而得到物质O的浓度分布。变换（5.2.4）式给出

$$\overline{C}_O(0,s) = 0 \tag{5.2.6}$$

这意味着

$$\overline{C}_O(x,s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{C_O^*}{s}e^{-\sqrt{s/D_O}x} \tag{5.2.7}$$

第四章中，我们曾看到电极表面的流量是与电流成比例的，具体是：

$$-J_O(0,t) = \frac{i(t)}{nFA} = D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{5.2.8}$$

它可变换为：

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = D_O\left[\frac{\partial \overline{C}_O(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{5.2.9}$$

（5.2.9）式中的导数可以由（5.2.7）式求出，代入得到：

$$\bar{i}(s) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{s^{1/2}} \tag{5.2.10}$$

逆变换得到电流-时间响应

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{5.2.11}$$

这就是通常所说的柯泰尔（Cottrell）方程式（1）。柯尔蜀夫（Kolthoff）和莱廷宁（Laitinen）的经典实验详细地证实了此方程式的正确性，他们没有留一个可以自由调节的参数[2,3]。要注意，表面附近电活性物质的贫化作用是以 $t^{1/2}$ 函数的倒数来表征的。我们常常会在其它类型实验中也遇到这种类型的时间相关性。

在“柯泰尔条件”下，实际测量 $i-t$ 行为时，必须了解仪器和实验的限制：

1. 恒电势仪的限制。方程式 5.2.11 预示了在短时间内有很高

的电流，但是实际的最大电流可能取决于恒电势仪的电流和电压输出特性（见第十三章）。

2. 记录装置的限制。在电流暂态的初始部分，示波器（或其它记录装置）的垂直放大器可能过载，而放大器又需要某一时间的恢复后，才能显示出正确的读数。

3. R_u和C_d造成的限制。正如第1.2.4节所述，在电势阶跃过程中，也将流过非法拉第电流，这个电流以时间常数R_uC_d呈指数地衰减（R_u是未补偿电阻，C_d是双层电容）。在这段时间范围内，充电电流对总的测量电流有一定贡献。

4、对流的限制。当时间较长时，密度梯度的建立，以及杂散振动的存在将使扩散层受到对流的瓦解破坏，通常，其后果是电流比柯泰尔方程式预测的大。开始出现对流干扰的时间取决于电极的取向，电极周围玻璃覆盖物的存在等等[2,3]。一般说来，对于时间

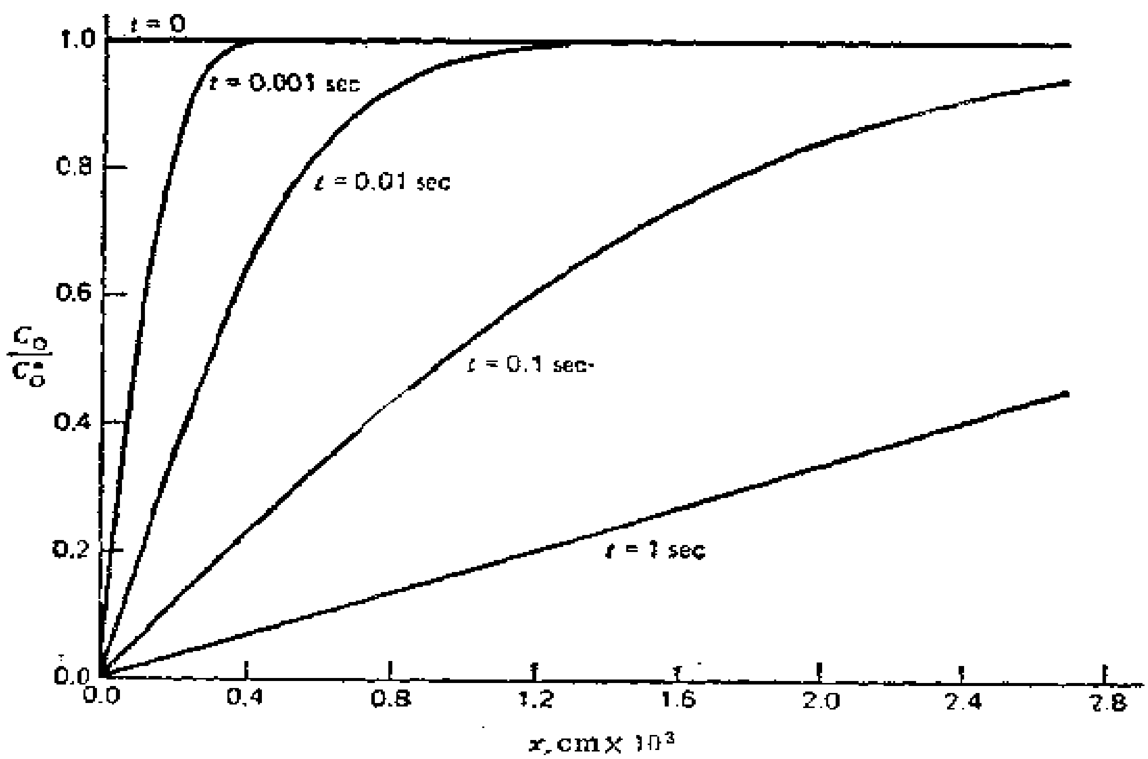


图 5.2.1 柯泰尔实验开始后的几个时间所对应的浓度分布 $D_O = 1\times10^{-5}cm^2/sec$

大约比300秒还长的扩散测量是困难的．甚至长于 20 秒的测量也可能表现出某些对流的影响。柯泰尔测量有效的“时间窗”与正确的实验装置有关，在最好的条件下，它大概接近于 20μsec 到 200sec 之间。

(b) 浓度分布 （5.2.7）式的逆变换给出

$$C_O(x,t)=C_O^*\left\{1-\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Ot)^{1/2}}\right]\right\} \quad (5.2.12)$$

或

$$C_O(x,t)=C_O^*\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2(D_Ot)^{1/2}}\right] \quad (5.2.13)$$

图5.2.1是对于不同的时间由（5.2.13）式作出的几个图。很容易看出电极附近O的贫化作用，这与电极表面上浓度梯度随着时间而下降是一样的，这就造成（5.2.11）式的 i_d 函数是单值减小。

5.2.2 半无限球面扩散

如果阶跃实验中的电极是球形的（例如一个悬汞滴），而不是平板，那么就必须考虑球面扩散场，菲克第二定律就变成：

$$\frac{\partial C_O(r,t)}{\partial t}=D_O\left\{\frac{\partial^2 C_O(r,t)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C_O(r,t)}{\partial r}\right\} \quad (5.2.14)$$

式中 r 是离电极中心的径向距离。边界条件是：

$$C_O(r,0)=C_O^* \quad (r>r_0) \quad (5.2.15)$$

$$\lim_{r\to\infty}C_O(r,t)=C_O^* \quad (5.2.16)$$

$$C_O(r_0,t)=0 \quad (t>0) \quad (5.2.17)$$

r_0是电极的半径。

(a) 扩散方程式的解 代入$v(r,t)=rC_O(r,t)$，将（5.2.14）变换成与线性问题相同形式的方程式，详细的方法留给读者（习题5）。得到的扩散电流是：

$$i_d(t)=nFAD_OC_O^*\left[\frac{1}{(\pi D_Ot)^{1/2}}+\frac{1}{r_0}\right] \quad (5.2.18)$$

它可以写成：

$$i_d(\text{球形})=i_d(\text{线性})+\frac{nFAD_OC_O^*}{r_0} \tag{5.2.19}$$

因此，球形时的扩散电流正好是线性状态的电流加上一个常数项。对于平板电极，

$$\lim_{t\to\infty} i_d=0 \tag{5.2.20}$$

而在球形情况下：

$$\lim_{t\to\infty} i_d=\frac{nFAD_OC_O^*}{r_0} \tag{5.2.21}$$

这个不寻常的非零极限的造成，是由于它收敛于下述情况，即扩散场能借助于它的外限不断增大的面积捕集物质，这样，贫化区的增长已不能影响表面的浓度梯度。在实际的实验中，由密度梯度或振动引起的对流，当时间较长时，它就变得重要了，并对物质传递有所贡献，因此很难达到扩散的稳定。

（b）浓度分布 电极附近电活性物质的分布也可以通过解扩散方程式得到，此时扩散方程式变为

$$C_O(r,t)=C_O^*\left[1-\frac{r_0}{r}\operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{2(D_Ot)^{1/2}}\right)\right] \tag{5.2.22}$$

由于$r-r_0$是离电极表面的距离，所以，这种分布与线性情况(5.2.12)的分布非常相似。其差别就是因子r_0/r，如果扩散层比电极的半径薄，那么线性和球形情况就很难区分。这种状况恰好类似于我们生活在球状行星上的体验。我们在地球表面上活动的范围比地球的曲率半径小，因此通常我们辨别不出它是一个近似的平面。

（c）线性近似的适用性 假如球的半径足够大，而且所感兴趣的时间域足够小，从上述这些想法可看出，线性扩散是适于表述向球体的物质传递的。更精确地说，只要（5.2.18）式的第二项（常数）比柯泰尔项小，线性处理就是适当的。对于a%以内的精度：

$$\frac{nFAD_OC_O^*}{r_0}\leq\frac{a}{100}\cdot\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{(\pi t)^{1/2}} \tag{5.2.23}$$

或

$$\frac{\pi^{1/2}D_O^{1/2}t^{1/2}}{r_0} \leq \frac{a}{100} \qquad (5.2.24)$$

若 $a=10$ 和 $D_O=10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$，则 $t^{1/2}/r_0 \leq 18\text{sec}^{1/2}/\text{cm}$。典型的汞滴半径可能是0.1cm，因此在3sec左右线性化处理能达到10%以内的精度。

5.3 滴汞电极上的极限电流

无论过去还是现在，滴汞电极都是电分析化学的一种十分重要的仪器，它是海洛夫斯基（Heyrovsky）[4] 为了测量表面张力而发明的（参见第12.2.1节）。有关电极结构和操作的几篇优秀论述是很不错的[5~9]。图5.3.1绘出了典型的装置。内径为～5×10^{-3}cm的毛细管充满着大约20～100cm高的汞柱。汞通过毛细管流出，形成

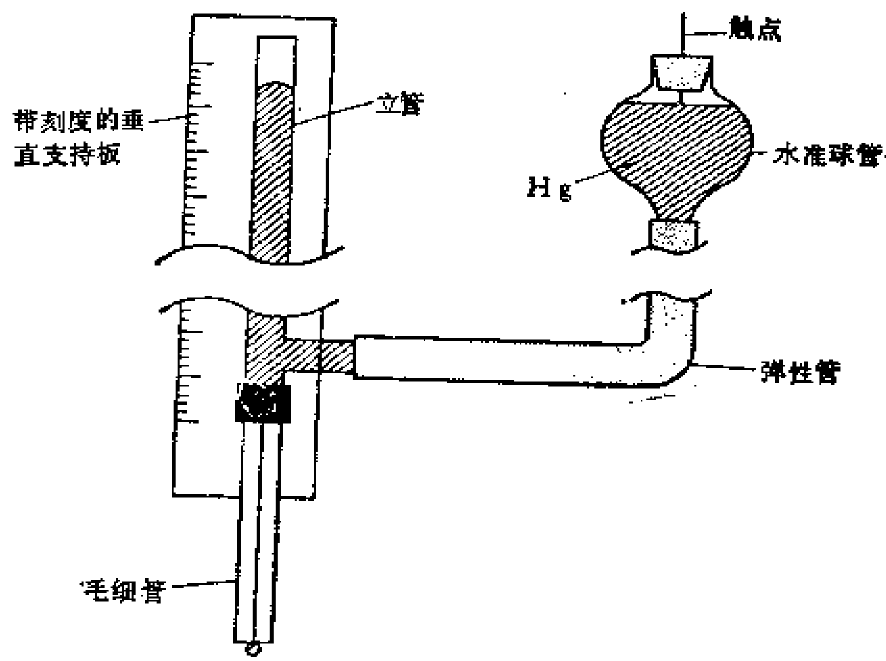


图 5.3.1 滴汞电极

近似球状的汞滴，它不断长大直到其重量不再能受表面张力所支撑为止。滴下的汞滴典型的直径为0.1cm数量级。如果在汞滴生长过

程中发生电解，电流显然和时间有关系，它反映了球状电极的扩张以及电解的贫化效应。当落下时，汞滴搅动溶液，从而大大地（但不是完全地）消除了贫化效应，使得每一滴都产生在新鲜的溶液中。如果在一个汞滴寿命期间（2～6sec）电势不改变，此实验实际上与一个阶跃实验是难以区分的，在阶跃实验中，电势跃迁与新汞滴产生一致。每一汞滴寿命本身就是一个新的实验。

5.3.1 依可维奇(Ilkovic)方程式

现在我们讨论当 DME 的电势维持在电解的物质传递控制区中
83 时，在一次寿命中所流过的电流，也就是我们要寻求的极限扩散电流。考捷茨基（Koutecky）精确地解决了这个问题[10,11]，但是数学上要求考虑汞滴生长过程中电极和溶液间相对的对流运动。这样导致了较为复杂的数学，这对于我们必须讨论的效应几乎没有给出直观感觉。我们将根据林根（Lingane）和洛夫里奇（Loveridge）[12] 的原始办法来处理，不作严格的要求。这实际上仅仅是该问题的梗概，它的重点是着眼于DME和静止电极之间的差别上[6,12-15]。

汞滴寿命和要落下的汞滴直径的典型值保证在DME上非常近似地保持了线性扩散。我们从引出柯泰尔关系式（5.2.11）开始，然而应当记住，我们讨论的只是电势处于极谱响应曲线的扩散控制部分时的电解。要注意的是，由于汞滴面积是时间的函数，我们必须确定一个$A(t)$的表达式。如果汞由 DME 毛细管流出速度（质量/时间）是m，汞的密度是d_{Hg}，那么在时间 t 时汞滴的重量是

$$mt = \frac{4}{3}\pi r_0^3 d_{Hg} \tag{5.3.1}$$

汞滴半径及它的面积给出如下：

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}}\right)^{1/3} \tag{5.3.2}$$

$$A = 4\pi\left(\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3} \tag{5.3.3}$$

代入柯泰尔关系式得到

$$i_d=\left[4\pi^{1/2}F\left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3}\right]nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{1/6} \qquad (5.3.4)$$

除了面积改变的作用使扩散场不断扩大外，还有称为“扩张（或对流）效应”的第二种原因。也就是在任意时间 t，汞滴的扩大都使已有的扩散层向一个较大的球扩张。这起到使已有的扩散层比无扩张效应时变薄的作用，使电极表面的浓度梯度增高，于是就有大的电流流过。这种结果就与假设有效扩散系数为 $(7/3)D_O$ 时所造成的结果相同，因此（5.3.4）式需要乘以 $(7/3)^{1/2}$：

$$i_d=\left[4\left(\frac{7\pi}{3}\right)^{1/2}F\left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3}\right]nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{1/6} \qquad (5.3.5)$$

算出括号中的常数，我们得到：

$$i_d=708nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{1/6} \qquad (5.3.6)$$

式中 i_d 的单位是安培，D_O 是 cm^2/sec，C_O^* 是 mol/cm^3，m 是 mg/sec，t 是秒。或者 i_d 单位用 μA，C_O^* 用 mM。

依可维奇最早导出了（5.3.6）式，因此这个著名的公式以他的名字命名[13-17]。他的方法比我们所用的，即马克吉拉夫瑞（MacGillavry）和瑞得尔（Rideal）[18] 在几年后提出的另一种推导方法更为准确。实际上林根-洛夫里奇的方法与这些较严格的处理并不是没有关系，他们的 $(7/3)^{1/2}$ 扩张系数不过是把（5.3.4）式括号中的因子与依可维奇以及马克吉拉夫瑞和瑞得尔给出的因子708相比较而得到。我们还要提请注意，所有这三种处理方法，都是以线性扩散为基础。图 5.3.2 是由依可维奇方程式予测的几个汞滴的电流-时间曲线的图示。值得注意的一点是，汞滴扩张的效应（增大面积和扩张扩散层）要胜过电极附近电活性物质的贫化。电流是时间的单值递增函数，与我们在静止平板电极所发现的柯泰尔行为恰好相反。上升的电流-时间函数的两个重要后果是，在汞滴寿命的终点，电流最大且变化速度最慢。正象我们将要看到的，这些概念有助于DME在采样电流伏安法实验中的应用。

通常在长图记录仪或 $x-y$ 记录仪上记录极谱图，这是因为

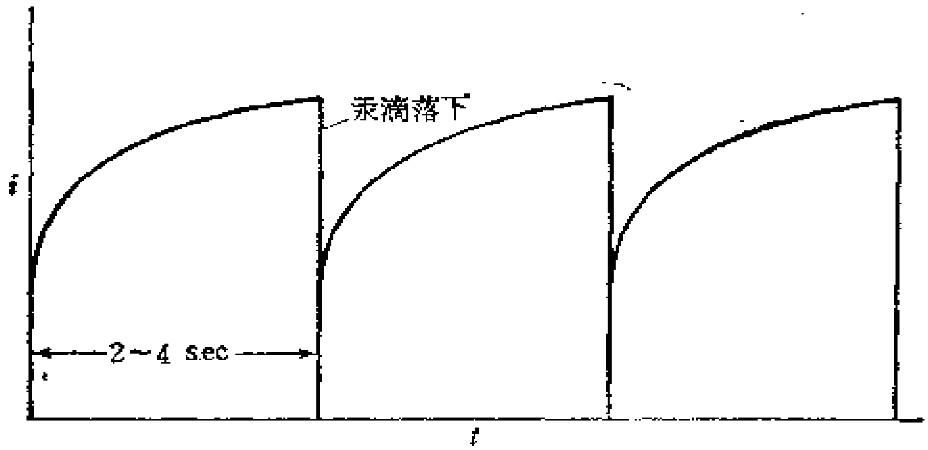


图 5.3.2 DME上三个相继的滴汞过程中电流的增长

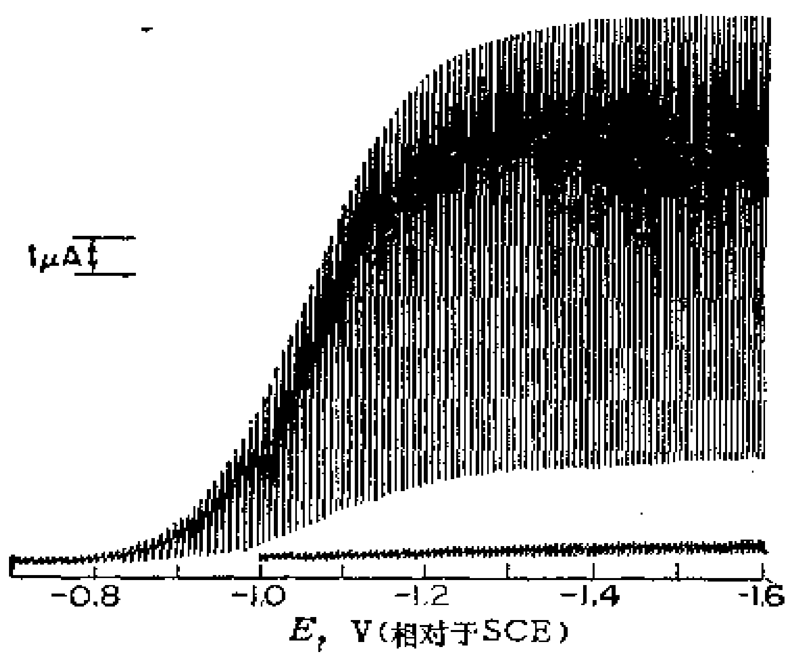


图 5.3.3 1mM CrO_4^{2-}在除氧的0.1M NaOH中的极谱图。
下部的曲线是CrO_4^{2-}不存在时观察到的残余电流

DME 的电势是随时间线性地（但是缓慢地）扫描的。单个汞滴生长和滴落引起的电流振荡常是十分明显的。图 5.3.3 表示一种典型的情况。记录仪通常不能快到足以跟随在前一滴的下落和下一滴生长初期发生的电流的快速变化，但是它们精确地描述落后于汞滴寿命的电流是不太难的。因此电流-时间分布图常常只是图5.3.4所示

的真实函数的近似。最容易测量的是汞滴刚要落下时的电流，并且在线性近似范围内它可由下式给出：

$$(i_d)_{max}=708nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t_{max}^{1/6} \tag{5.3.7}$$

式中t_{max}是汞滴的寿命（通常称为滴落时间，常常用 t 表示）。

许多较老的极谱文献中，涉及到测量一个汞滴寿命期间流过的平均电流。当用光点检流计和照相纸记录时，会产生这个实际问题，因为有阻尼的检流计所响应的是如图 5.3.4 中描述的平均电流。根据依可维奇方程式，我们可以计算平均电流$\bar{i}_d$为

$$\bar{i}_d=\frac{\int_0^{t_{max}} i_d dt}{\int_0^{t_{max}} dt} \tag{5.3.8}$$

此式给出

$$\bar{i}_d=607nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t_{max}^{1/6} \tag{5.3.9}$$

因此平均电流就是最大电流的七分之六。

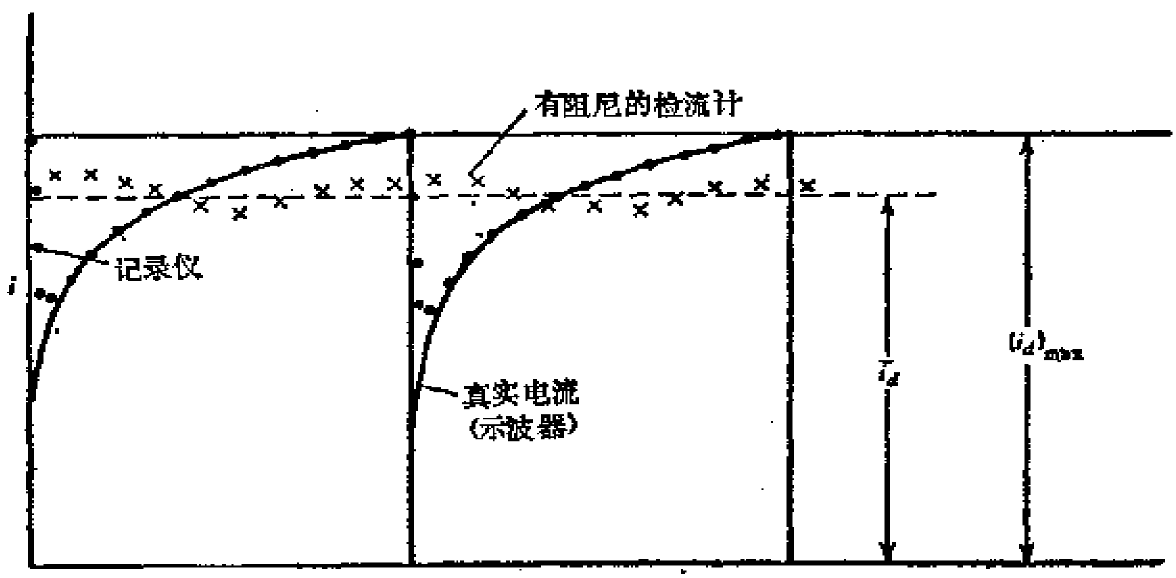


图 5.3.4　用三种不同记录装置观察的 DME上单个滴汞过程的电流-时间曲线

5.3.2 依可维奇方程式的引深

一些工作者试图在DME的电流-时间函数推导中考虑电极的球形性质[10~15,19]。林根和洛夫里奇[12]以及斯瑞洛(Strehlow)和范斯塔克伯尔克(von Stackelberg)[19]首先解决了这个问题，其办法是与我们上面叙述的依可维奇方程式的推导相似。球形的影响是从静止球上扩散控制的电解方程出发引进的。

$$i_d=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}+\frac{nFAD_OC_O^*}{r_0} \qquad (5.3.10)$$

这两组人均得出对于DME平均电流的同一形式的关系：

$$\bar{i}_d=607nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t_{max}^{1/6}\left(1+\frac{KD_O^{1/2}t_{max}^{1/6}}{m^{1/3}}\right) \qquad (5.3.11)$$

式中K值算出为17～39，这是由一些研究者用不同的方法探讨面积的扩展和扩张效应对（5.3.10）式中第二项的影响而得出的。

考捷茨基[10,11]用严格的方式解决了这个问题并给出

$$\bar{i}_d=607nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t_{max}^{1/6}\left[1+34.7\frac{D_O^{1/2}t_{max}^{1/6}}{m^{1/3}}+100\left(\frac{D_O^{1/2}t_{max}^{1/6}}{m^{1/3}}\right)^2\right] \qquad (5.3.12)$$

这个公式的第三项，从实际意义上说是不重要的，但是对于典型的扩散系数和毛细管特性来说，第二个量是第一项的5～10%。

对依可维奇和考捷茨基公式曾经做了广泛的检验，并揭示出一些值得注意的偏差[14,15,20~22]。例如，汞滴寿命初期的电流总要比预期值低得多，但在汞滴生长周期的后期，实际电流比理论值要高。初期的差别的产生可能是因为在某一可观的时间以前，电极和扩散场不可能象假设的球形，毛细管末端对扩散过程有所限制引起电流降低。生长周期的后期，正的误差可以说明是对流或m的时间的影响。另一个有意思的效应是，在施加电势后，第一滴流过的电流比其后各滴的电流大10～20%，而后者彼此之间相差是不大的。这种行为曾归结为汞滴落下未能使电极附近的溶液完全更新。对上述这

些情况观察以后，或许使人感到惊讶的是考捷茨基方程式相当精确地描述了在含少量极大抑制剂的溶液中，流过后继汞滴（第一滴之后）的平均电流❶。然而，实际上后面的电流稍大于预期值，平均电流与最大电流的比接近于0.80，而理论的数值在0.85附近。

5.3.3 极谱分析

滴汞电极具有许多特点，这就使极谱技术在电分析方法中占据了优越的地位[6,9,26,27]。滴落作用是完全重现的，并且表面不断地在更新。这些因素使得可以进行高精度测量[8]，后一特点带来了另外的优点，即一些使物质沉积在电极中或电极上的电极反应（例如许多金属离子的还原）永不会使电极发生变化。DME的电流-时间曲线特别适宜于采样电流伏安法，因为这些曲线的特征是在极大电流区（即汞滴寿命的最后的最大电流）电流变化的速度最小。另外，此技术对定量测量也是方便的，因为在每一个波的物质传递控制区，都得到电流的平阶，因此平直的（或至少是线性的）基线可用于几个连续波的每一个。重复的滴落以及搅动作用实际上有可能进行连续的阶跃实验，实验中在电极上施加的是恒定的电势或缓慢改变的斜波等，并且采样是通过观测电流-电势曲线（极谱图）上极大电流的位置来完成的。更完善的方法是以电子采样为特征的方法，这将在第5.8节中讨论。

DME的另一个重要优点是在汞表面上氢放电的超电势很高。在许多介质中，这个过程是阴极基底反应，因此高的超电势表明基底极限被推延至较负的电势，这就可能观察到热力学上不大有利的电极反应。钠离子在碱性水溶液介质中还原成钠汞齐就是一个例

❶ 有时极谱电流-电势曲线出现峰，称为极谱极大，它可以大大超过扩散的极限电流。这种过高的电流起因于生长着的汞滴周围的对流。对流明显出现的原因依次为（*a*）由于汞滴上不同点电流密度的差异（例如在被屏蔽的顶端与易达到的底部之间），造成界面上表面张力的变化。或（*b*）由于汞的流注引起表面的扰动。表面活性剂，例如明胶或三硝基甲苯X-100，在实验上发现能抑制这些极大值，当对极大值本身并不感兴趣时，经常将其少量的活性剂加在实验溶液中。更详细的情况可参考有关的文献[23~25]。

子。这种情况可以在清楚的波出现在基底极限达到之前观察到。钠同水反应是放热的而且是很剧烈的，这都证明了氢还原的能量变化要比钠还原时低。由于前者迟缓的动力学，这就有可能观察较高能量过程。

实际上，这个特例正是借助于 DME 的另一个有吸引力的特点，这就是它能形成汞齐。由于钠汞齐是自发形成的：

$$Na + Hg \longrightarrow Na(Hg) \quad \Delta G^0 < 0 \qquad (5.3.13)$$

所以汞齐在自由能标度上处于比金属钠低的位置。因此 Na^+还原成 Na(Hg) 的自由能比还原成Na(晶) 要少，标准电势就不那么负。这是还原成汞齐的电极过程的普遍特点，象高的氢超电势一样，它也有助于扩大能在DME上研究的过程的范围。

极谱法的主要缺点在于DME不能在比相对饱和甘汞电极0.0V正得多的电势下工作。由于汞氧化引起的阳极限制，尽管它与介质有些关系，但几乎都是这个电势。

定量的极谱分析基于扩散电流和电活性物质本体浓度之间的线性关系。通常，浓度的最精确测量是要用一组标准溶液绘制标准曲线。日常工作中，可以得到±1%的精度[6,9,26,27]，然而，林根[8]指出，用仔细的方法可能到±0.1%。他的工作证明了不精确的主要根源是某种温度影响。当然其中最主要的是物质传递本身的温度关系，对于扩散系数来说每一度增加 1～2%。甚至在 1%精度下，电解池也需要恒温。实际测量上的细节应当参考文献[6,9,26,27]。

标准添加和内标准方法也用于浓度的测量。它们是明显的方法，一般能达到百分之几的精度。

极谱分析中最好的方法是浓度测定的“绝对”法。它最早是由林根提倡的[28]。重新整理依可维奇方程式〔(5.3.7) 或 (5.3.9)〕，把所有的实验变量 (i_d, t_{max}, m, 和C_O^*)放在一边，得到平均电流为：

$$\overline{I} = \frac{\bar{i}_d}{m^{2/3} t_{max}^{1/6} C_O^*} = 607 n D_O^{1/2} \qquad (5.3.14)$$

最大电流为

$$(I)_{max}=\frac{(i_d)_{max}}{m^{2/3}t_{max}^{1/6}C_O^*}=708nD_O^{1/2} \qquad (5.3.15)$$

应当注意，称为扩散电流常数的$\bar{I}$和$(I)_{max}$与测量中用的m，t和C_O^*的特征值无关。由于它们只取决于n和D_O，所以是电活性物质和介质的常数，完全与摩尔吸收率ε(光学测量中体系的常数)一样。对于一个体系，知道了$\bar{I}$或$(I)_{max}$，可以通过测定i_d，t和m简单地求出C_O^*。由于不需要什么标准，当所谓的快速分析时，这种技术尤其有用。正如考捷茨基方程式指出的，这种方法不是完全准确的，因为（5.3.14）和（5.3.15）式并不完全正确，然而它很实用，许多工作者不怕麻烦地报导了一些$\bar{I}$和（I)$_{max}$的值，并列出大量的表格[29~33]。对于0.5～10mM范围的浓度，我们可以期望达到的精度大约在5%以内。要记住的最重要的一点是，t_{max}必须是在i_d的电势下测定的，因为t_{max}与电势关系很大。另一方面，m随电势变化很小（永远是恒定的汞柱高度且操作小心时），因此它仅仅需要不定期地校验。

扩散电流常数也常用来表征电极过程，特别是作为n值的指示。让我们讨论一下表5.3.1，它列出水溶液中金属离子还原的一些$\bar{I}$值。注意，n值相同的过程，扩散电流常数也相近。通常，一电子反应$\bar{I}\simeq1.5$～2.0，二电子反应$\bar{I}\simeq3.0$～4.0，三电子反应$\bar{I}\simeq4.5$～6.0在所有情况下，均采用和水同样粘度（～1cP）的介质。可以通过瓦尔登（Walden）规则将这个标准推广到其它介质[15]。瓦尔登

表 5.3.1　选出的一些还原的扩散电流常数①

氧化还原偶	$\bar{I}$(μA·sec$^{1/2}$·mg$^{-2/3}$·mM^{-1})	介　质
U(Ⅵ),U(Ⅴ)	1.54	0.1M HCl
Fe(Ⅲ),Fe(Ⅱ)	1.46	3M HCl
Cd^{2+},Cd(Hg)	3.58	1M HCl
Pb^{2+},Pb(Hg)	3.86	1M HCl
Sb^{3+},Sb(Hg)	5.57	1M HCl
Bi^{3+},Bi(Hg)	5.23	1M HCl

① 此表选自参考文献[30]。

规则指出，对于大多数物质来说，在1和2两种介质中扩散系数与其粘度η_1和η_2的关系是

$$D_1\eta_1 \simeq D_2\eta_2 \tag{5.3.16}$$

因此

$$\frac{\overline{I}_1}{\overline{I}_2} \simeq \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{1/2} \tag{5.3.17}$$

当然，所有这些都是基于下面的事实，即对于大多数离子和少量分子，在单一介质中的扩散系数变化不大的情况。而对于水介质中的 H^+ 和OH^-，通常还有氧，聚合物和大的生物分子等会发生例外的情况。显然，$\overline{I}$或$(I)_{max}$也可以用于D值的测定，但是，第5.3.2节的论述指出了在这方面应谨慎之处。

极谱分析在0.1到 10mM 范围最为准确，上面关于精度的论述在此范围一般都适用。低于 $10^{-5}M$也可以有效地使用，但是，充电电流（见下文）在低浓度时成为严重的干扰，完全限制了测定的限度。在10mM以上，电极过程往往会使电极附近的溶液组成发生大的变化，出现密度梯度，对流成为一个问题，而且电流可能不稳。

5.3.4 汞柱高度的影响[14,15]

毛细管尖端上面的汞柱高度决定了驱动汞通过DME的压力，因此它是决定m的关键。实际上，m可以用泊苏里（Poiseuille）方程式表示，此方程式是描述流体在层流条件通过任意开口直管的流动，该直管的半径为r_c，长度为l

$$m = \frac{\pi r_c^4 d_{Hg}}{8l\eta_{Hg}}P \tag{5.3.18}$$

驱动压力是P，汞的粘度和密度分别是η_{Hg}和d_{Hg}。

对于第一近似值，P可以简单地认为就是汞柱的压力，即$d_{Hg}gh$，此处高度h是从尖端算起。g是重力加速度。实际上，需要对P进行两方面再推敲，因为(a)溶液给了反压力，它与毛细管尖的浸没深度h_{soln}成比例，(b)汞滴的扩张需要克服表面张力而做功，其作用表现为第二个反压力项。溶液反压力由$h_{soln}d_{soln}g$给出，

而表面张力的作用是$2\gamma/r_0$，r_0是汞滴半径，γ是表面张力。在方程式5.3.2中，我们已看到r_0与$(mt)^{1/3}$成正比，因此第二个反压力就与时间有关，如果在汞滴寿命期求平均。它等于$4.31\ \gamma d_{Hg}^{1/3}/m^{1/3}t_{max}^{1/3}$，变量都是用常用的单位。现在我们可以把有效压力表示为：

$$P_{eff}=h_{Hg}gd_{Hg}-h_{soln}gd_{soln}-\frac{4.31\gamma d_{Hg}^{1/3}}{m^{1/3}t_{max}^{1/3}} \qquad (5.3.19)$$

习惯上，因子P_{eff}可表示成

$$P_{eff}=gd_{Hg}\left(h_{Hg}-h_{soln}\frac{d_{soln}}{d_{Hg}}-\frac{4.31\gamma}{d_{Hg}^{2/3}gm^{1/3}t_{max}^{1/3}}\right)$$

(5.3.20)

括号中的项有着长度的因次，它就是通常所说的校正的汞柱高度h_{corr}。h_{Hg}的典型值为20～80cm，溶液反压力为～0.1cm，表面张力为～1.5cm。对于大多数研究，第二项可忽略，但是第三项不能忽略。然而，它足够小，对水溶液，用平均γ值为400达因/厘米，且用室温时汞的密度，可以得到令人满意的近似值，于是

$$h_{corr}=h_{Hg}-h_{soln}\left(\frac{d_{soln}}{d_{Hg}}\right)-\frac{3.1}{(mt_{max})^{1/3}}(cm)$$

(5.3.21)

从（5.3.18）和（5.3.20）式可以看出，m与h_{corr}成正比。还可以看出mt_{max}是一个常数——表面张力所能支撑的最大质量，它可以表示如下：

$$mt_{max}g=2\pi r_c\gamma \qquad (5.3.22)$$

因为$t_{max}=2\pi r_c\gamma/mg$，说明滴汞时间与$h_{corr}$成反比。

依可维奇关系式表明，极限扩散电流与$m^{2/3}t^{1/6}$成正比，因此它也与$h_{corr}^{2/3}$ $h_{corr}^{-1/6}=h_{corr}^{1/2}$成正比。极限电流与校正的汞柱高度的平方根关系，是受向DME的扩散速度控制的那些过程的特征，它经常作为与其它类型的极限电流加以区别的判断标准。例如，电流可能受控于电极表面上可吸附法拉第产物的可利用面积的数量，或也可能受控于前置均相化学反应的电反应产物产生的速度。这些情况将在第十一章和十二章中讨论。

5.3.5 残余电流

当不存在被研究的电活性物质时，在阳极和阴极基底极限之间流过的电流称为残余电流[6,9,15,34]。它是由痕量杂质（例如溶剂或支持电解质中的重金属离子或者氧）的氧化或还原产生的电流，以及双层充电电流组成的。其中第一种是法拉第残余电流，而第二种有多种叫法，如充电电流，电容电流或电容器电流等。甚至在高纯的溶液中，非法拉第成分也可能造成很大残余电流。

充电电流 i_c 的表达式可以由下所述得到。双层的电量由下式给出

$$q = C_i A(E_z - E) \tag{5.3.23}$$

其中积分电容为 C_i，电极面积为 A，由零电荷点算起的电势为 E_z（参见第12.2.2节）。于是

$$i_c = \frac{dq}{dt} = C_i(E_z - E)\frac{dA}{dt} \tag{5.3.24}$$

由于在一个滴汞寿命中，C_i 和 E 二者实际为常数，从（5.3.3）式可以得到 dA/dt，并求出

$$i_c = 0.00567 C_i(E_z - E) m^{2/3} t^{-1/3} \tag{5.3.25}$$

若 C_i 以 $\mu F/cm^2$ 为单位，那么 i_c 的单位就是 μA。典型的 C_i 是 10 到 20 $\mu F/cm^2$。由（5.3.25）式可以得出几条重要的结论：

1. 一个滴汞寿命中的平均充电电流是

$$\bar{i}_c = \frac{\int_0^{t_{max}} i_c dt}{\int_0^{t_{max}} dt} \tag{5.3.26}$$

故

$$\bar{i}_c = 0.0085 C_i(E_z - E) m^{2/3} t_{max}^{-1/3} \tag{5.3.27}$$

一般，这个电流大致与电活性物质存在量是 $10^{-5} M$ 量级时的平均法拉第电流的数值相同。这样，我们就理解了为什么极限电流与残余电流的比会使这个浓度限度大大降低。充电电流比起其它任何因素都更加限制着常规极谱法在浓度为 $5\times10^{-6} M$ 以下的测定。

2．从上一节的讨论，以及从（5.3.25）式和（5.3.27）式都可以看出，充电电流随校正的汞柱高度 h_{corr} 成比例地增加。这种关系是那些由电极面积增加速度所控制的过程的特征，它与以前所得到的扩散控制的过程中平方根函数明显不同。有意思的是，在扩散电流测量中，信号对基底的比（也就是 i_d/i_c）实际上随着汞柱高度的增加而下降，尽管信号本身（i_d）是增加的。

3．要注意，如果 C_i 和 t_{max} 不是电势的强变化函数，则 i_c 与 E 呈线性关系。如图 5.3.5 所示，实验的残余电流曲线在很宽的范围内完全是直线，这个考证说明，外推前面的残余电流来测量一个极谱

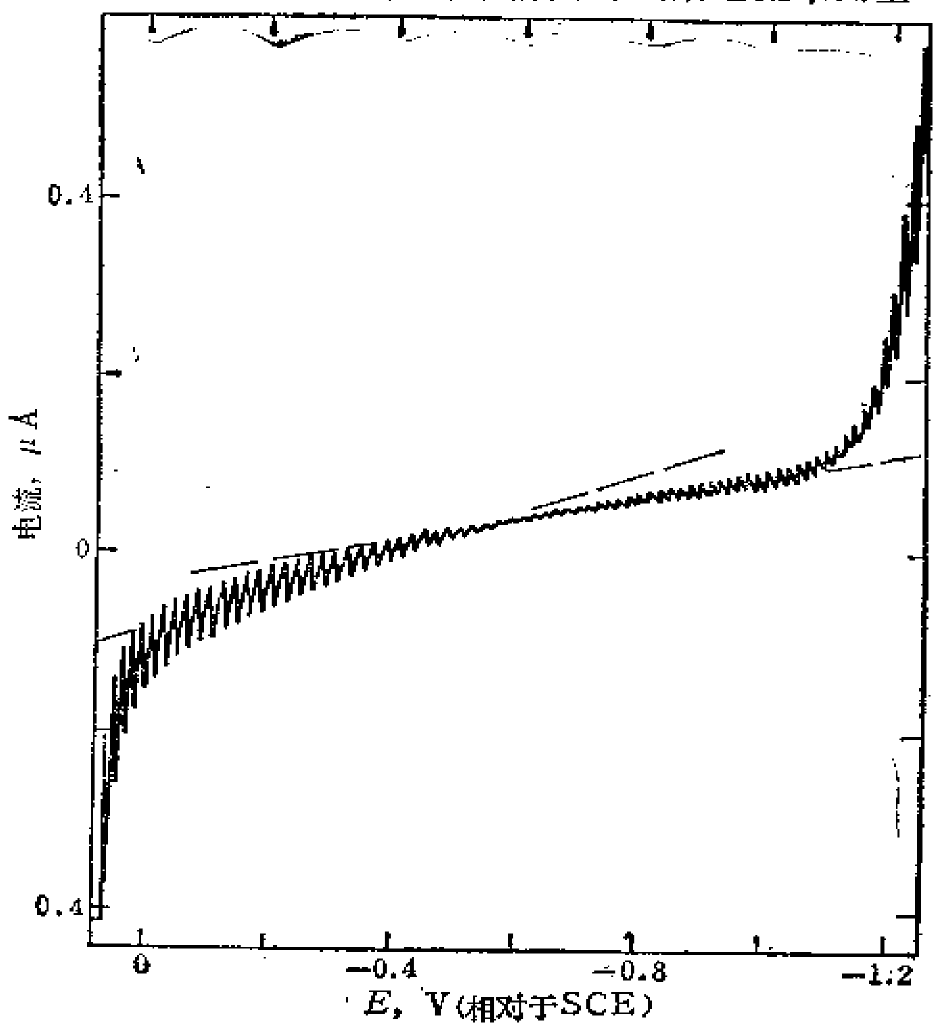


图 5.3.5　0.1M HCl的残余电流曲线
（引自L. Meites, "Polarographic Technique" 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1965, p. 101）

波的 i_d 的一般实践是正确的，这在图 5.3.6 中表明。还应注意，当 $E=E_z$的那一点，电容电流为零还要改变符号。



图 5.3.6 从叠加在残余电流斜基线上的波得到i_d的方法

4. i_c和i_d之间另一个重要的差别是它们的时间关系。正如我们已看到的，i_d是单调递增的，并在t_{max}时达到最大值。相反，充电电流按 $t^{-1/3}$ 单调递减（见5.3.25式），这是因为面积的增加的速度随汞滴的寿命增加而减缓。于是，充电电流在 t_{max} 时是其最小值。这个差异乃是提高极谱灵敏度某些办法的基础。这就是抑制i_c而加大i_d。我们将在第5.8节中讨论这个问题。

5.4 可逆电极反应的采样电流伏安法。波的形状

5.4.1 平板电极上的电势阶跃[13]

再讨论反应 $O+ne \rightleftharpoons R$，但是，这一次我们研究任意幅值的电势阶跃。我们从没有电流流过的电势开始每一次实验。在 $t=0$ 时，我们把E瞬时改变到还原波上的任何值。此处，我们假设电荷传递动力学是非常快速的，因此始终存在

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \qquad (5.4.1)$$

主宰这种情况的方程式是❶

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \qquad (5.4.2)$$

$$C_O(x,0)=C_O^* \qquad C_R(x,0)=0 \qquad (5.4.3)$$

$$\lim_{x\to\infty}C_O(x,t)=C_O^* \qquad \lim_{x\to\infty}C_R(x,t)=0 \qquad (5.4.4)$$

流量衡算是

❶ 很明显，(5.4.3)式意味着 R 最初不存在。与 $C_R(x,0)=C_R^*$ 的情况也相类似，这个问题留在习题5.10中解决。

$$D_O\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}+D_R\left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}=0 \quad (5.4.5)$$

可以很方便地把（5.4.1）式改写成

$$\theta=\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E^{0'})\right] \quad (5.4.6)$$

在第5.2.1节，我们曾看到拉普拉斯变换对（5.4.2）式的应用，考虑条件（5.4.3）和（5.4.4）式，应得到

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}+A(s)e^{-\sqrt{s/D_O}x} \quad (5.4.7)$$

$$\overline{C_R}(x,s)=B(s)e^{-\sqrt{s/D_R}x} \quad (5.4.8)$$

（5.4.5）式变换给出

$$D_O\left(\frac{\partial\overline{C_O}(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0}+D_R\left(\frac{\partial\overline{C_R}(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0}=0 \quad (5.4.9)$$

此式可以通过（5.4.7）和（5.4.8）式求导数而简化为：

$$-A(s)D_O^{1/2}s^{1/2}-B(s)D_R^{1/2}s^{1/2}=0 \quad (5.4.10)$$

于是，$B=-A(s)\xi$，而 $\xi=(D_O/D_R)^{1/2}$。至此，我们并没有引用能斯特公式（5.4.1）。其结果为：

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}+A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (5.4.11)$$

$$\overline{C_R}(x,s)=-A(s)\xi e^{-(s/D_R)^{1/2}x} \quad (5.4.12)$$

它们对任意的i-E特性都适用。第5.5节中我们将要利用这一事实。

为了求出$A(s)$，我们引入可逆性的假设。（5.4.6）式的变换表明$\overline{C_O}(0,s)=\theta\overline{C_R}(0,s)$。这样，

$$\frac{C_O^*}{s}+A(s)=-\xi\theta A(s) \quad (5.4.13)$$

因此$A(s)$等于$-C_O^*/s(1+\xi\theta)$。变换后的浓度分布是

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}-\frac{C_O^*e^{-(s/D_O)^{1/2}x}}{s(1+\xi\theta)} \quad (5.4.14)$$

$$\bar{C}_R(x,s) = \frac{\xi C_O^* e^{-(s/D_R)^{1/2}x}}{s(1+\xi\theta)} \tag{5.4.15}$$

方程式（5.4.14）与（5.2.7）式的区别仅仅在于第二项中的因子 $1/(1+\xi\theta)$。由于 $(1+\xi\theta)$ 与 x 和 t 无关，因此，可以象在柯泰尔实验处理中那样，通过求出 $\bar{i}(s)$ 然后逆变换而准确得到电流：

$$i(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}(1+\xi\theta)} \tag{5.4.16}$$

这个公式是阶跃实验的响应的普遍函数，而柯泰尔方程式(5.2.11)是扩散控制区的一个特殊情况，也就是说 $E-E^{0'}$ 很负，即 $\theta\to0$。方便的是可把柯泰尔电流表示为 $i_d(t)$，并改写（5.4.16）式为

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1+\xi\theta} \tag{5.4.17}$$

现在我们看到，对于一个可逆偶，每一条电流-时间曲线的形状都相同，但是它的数值是按照阶跃的电势呈 $1/(1+\xi\theta)$ 的比例。要注意，对于很正的电势（相对 $E^{0'}$），这个比例因子为零，因此 $i(t)$ 的值是在零和 $i_d(t)$ 之间，主要取决于 E，如图5.1.3所示。

5.4.2 电流-电势曲线的形状

在采样电流伏安实验中，我们的目的是得到 $i(\tau)$-E 曲线。办法是（a）做几个不同终止电势 E 的阶跃实验，（b）在阶跃后的固定时间 τ 采集电流响应，以及（c）作 $i(\tau)$ 对 E 的图。这里我们讨论可逆偶的这种曲线的形状和由它可以得到的一些信息。

方程式5.4.17真正回答了我们的问题。对于固定的采样时间 τ，

$$i(\tau) = \frac{i_d(\tau)}{1+\xi\theta} \tag{5.4.18}$$

它可以改写成

$$\xi\theta = \frac{i_d(\tau)-i(\tau)}{i(\tau)} \tag{5.4.19}$$

并展开成

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_d(\tau)-i(\tau)}{i(\tau)} \quad (5.4.20)$$

当$i(\tau)=\frac{1}{2}i_d(\tau)$时，电流的比值变成1，于是第三项成为零。这种情况下的电势为半波电势$E_{1/2}$：

$$E_{1/2}=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad (5.4.21)$$

且（5.4.20）式常常写成

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_d(\tau)-i(\tau)}{i(\tau)} \quad (5.4.22)$$

有意思的是，将（5.4.20）和（5.4.22）式与第一章中用朴素的方式所导出的稳态伏安法的波形方程式加以比较看出，它们的形式是完全一样的。

这些关系式预示了波从基线提高到扩散控制极限是发生在一个以$E_{1/2}$为中心的很窄的电势范围内（~150mV）。由于（5.4.21）式中扩散系数的比几乎在所有情况中都接近于1，因此对于可逆偶，$E_{1/2}$通常近似于$E^{0'}$。

还需注意，伏安波的E对$\log[(i_d-i)/i]$的图是一条斜率为$2.303RT/nF$，或在25℃时为$59.1/n$ mV的直线。人们常常由实验数据计算这些“波斜率”，以检验其可逆性。

较快速的检验是在25℃时，$|E_{3/4}-E_{1/4}|=56.4/n$ mV［托麦斯[35]的可逆性判据］。电势$E_{3/4}$和$E_{1/4}$分别对应于$i=3i_d/4$和$i=i_d/4$。

5.4.3 浓度分布

将（5.4.14）和（5.4.15）式逆变换，得到浓度分布：

$$C_O(x,t)=C_O^*-\frac{C_O^*}{1+\xi\theta}\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Ot)^{1/2}}\right] \quad (5.4.23)$$

$$C_R(x,t)=\frac{\xi C_O^*}{1+\xi\theta}\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Rt)^{1/2}}\right] \quad (5.4.24)$$

也可以写出有关浓度的其它一些便利的方程式。让我们依据变换后的表面浓度$\overline{C}_O(0,s)$和$\overline{C}_R(0,s)$解（5.4.7）和（5.4.8）式中的$A(s)$及$B(s)$，然后代入（5.4.10）式得：

$$D_O^{1/2}\left(\overline{C}_O(0,s)-\frac{C_O^*}{s}\right)+D_O^{1/2}\overline{C}_R(0,s)=0 \qquad (5.4.25)$$

或用逆变换

$$D_O^{1/2}C_O(0,t)+D_R^{1/2}C_R(0,t)=C_O^*D_O^{1/2} \qquad (5.4.26)$$

对于开始就存在R的更为普遍的关系式是，

$$D_O^{1/2}C_O(0,t)+D_R^{1/2}C_R(0,t)=C_O^*D_O^{1/2}+C_R^*D_R^{1/2} \qquad (5.4.27)$$

对于$D_O=D_R$的特殊情况，

$$C_O(0,t)+C_R(0,t)=C_O^*+C_R^* \qquad (5.4.28)$$

方程式5.4.26到5.4.28是在没有引用任何具体的电化学扰动或$i-E$函数时导出的，它们实际上对任何电化学方法都适用❶。

现在回到（5.4.23）和（5.4.24）式通用的阶跃实验，我们看到表面浓度是

$$C_O(0,t)=C_O^*\left(1-\frac{1}{1+\xi\theta}\right) \qquad (5.4.29)$$

$$C_R(0,t)=C_O^*\left(\frac{\xi}{1+\xi\theta}\right) \qquad (5.4.30)$$

由于（5.4.17）式表明$i(t)/i_d(t)=1/(1+\xi\theta)$，故

$$C_O(0,t)=C_O^*\left[1-\frac{i(t)}{i_d(t)}\right] \qquad (5.4.31)$$

$$C_R(0,t)=\xi C_O^*\left[\frac{i(t)}{i_d(t)}\right] \qquad (5.4.32)$$

通过柯泰尔公式求出i_d，我们可以得到

$$i(t)=\frac{nFAD_O^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[C_O^*-C_O(0,t)] \qquad (5.4.33)$$

---

❶ 也要注意，对于所讨论的阶跃实验，（5.4.23）和（5.4.24）式表明，当$D_O=D_R$时，沿浓度分布的任意一点$C_O(x,t)+C_R(x,t)=C_O^*$。

$$i(t)=\frac{nFAD_R^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}C_R(0,t) \qquad (5.4.34)$$

由于这些公式在电流衰减的任意时间都适用，所以对于采样伏安法我们可以用采样时间 τ 来代替 t 。

识别出这些严格的公式〔(5.4.31) 到 (5.4.34)〕与第一章用于物质传递朴素方法中假设的电流-浓度关系式之间有直接相似之处是很重要的。这些方程式的确有相同的形式，我们只需要用 $D_O^{1/2}/\pi^{1/2}t^{1/2}$来代替$m_O$，以及用 $D_R^{1/2}/\pi^{1/2}t^{1/2}$ 来代替 m_R，便能正确地使它们互换。两种导出 $i-E$ 曲线的方法可进一步比较如下：

朴素的方法

要假设能斯特行为以及

$$\left.\begin{array}{l} i=nFAm_O[C_O^*-C_O(0,t)] \\ i=nFAm_R[C_R(0,t)-C_R^*] \end{array}\right. \xrightarrow[\text{数学}]{\text{简单的}} i-E\ \text{曲线}$$

严格的方法

$$\begin{array}{c}\text{要假设能斯特行为，}\\ \text{扩散方程式，及其}\\ \text{边界条件}\end{array} \xrightarrow[\text{数学}]{\text{较复杂的}} \begin{array}{c}\text{如前的 } i-E\\ \text{曲线及}\end{array}$$

$$i=nFAm_O[C_O^*-C_O(0,t)]$$
$$i=nFAm_R[C_R(0,t)-C_R^*]$$

因而，严格的处理方法证实了我们以前所用的 $i-C$ 关系，并且它使我们增强了用较简单的方法作为工具来处理其它体系的信心。

5.4.4 在DME上波的形状和表面浓度[13,36,37]

在第 5.3 节中，我们已经知道，对于第一近似值，流过DME的电流可以当作线性扩散问题处理。面积的时间关系直接在 $m^{2/3}t^{1/6}$中考虑，乘数因子$(7/3)^{1/2}$ 说明由于扩散层的“扩张”所增加的物质传递。这些概念完全可应用于 (5.4.17) 式表示的 $i(t)$；

因此，采样电流伏安法得到的波形（5.4.22）式也适用于极谱法，因为如果电势扫描速度足够慢，使得E在一个汞滴寿命过程中实际上是恒量的话，那么，从本质上说极谱法就是一个采样电流伏安法实验。

同样地，表面浓度是通过（5.4.29）和（5.4.30）式来描述的。因此（5.4.31）和（5.4.32）式对DME也是正确的。然而，在这种情况下，最大扩散电流由（5.3.7）式给出，与（5.4.33）和（5.4.34）式相类似的是

$$(i)_{max}=708nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{max}^{1/6}[C_O^*-C_O(0,t)] \qquad (5.4.35)$$

$$(i)_{max}=708nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{max}^{1/6}C_R(0,t) \qquad (5.4.36)$$

至于平均电流，因子708应当被607代替。很明显，这些公式仍然有以下形式

$$(i)_{max}=nFAm_O[C_O^*-C_O(0,t)] \qquad (5.4.37)$$

$$(i)_{max}=nFAm_R[C_R(0,t)-C_R^*] \qquad (5.4.38)$$

式中m_O现在是$[(7/3)D_O/\pi t_{max}]^{1/2}$，且$m_R$也有类似定义。上一节末所强调的各点对极谱法也适用。

5.4.5 可逆i-E曲线的应用[3,36,39]

我们已看到可逆（能斯特）体系始终是处于平衡的。动力学十分快，以致于界面只受热力学支配。可逆体系可以提供非动力学数据，这是不足为奇的，但是，正象电势法测量一样，它们也可用于获得热力学特性，例如标准电势，反应自由能，以及各种平衡常数。

我们以一个络离子的可逆还原作为例子加以讨论。为了论述此问题，我们象前面几节中证明的那样，用简化的方法导出$i-E$曲线。假设该过程示意表示为

$$MX_p+ne+Hg \rightleftharpoons M(Hg)+pX \qquad (5.4.39)$$

为了简化，金属M和配位体X上的电荷被省略了。真实例子可能是

$$Zn(NH_3)_4^{2+}+2e+Hg \rightleftharpoons Zn(Hg)+4NH_3 \qquad (5.4.40)$$

对于$M+ne+Hg \rightleftharpoons M(Hg)$，

$$E = E_{M}^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{M}(0,t)}{C_{M(Hg)}(0,t)} \tag{5.4.41}$$

对于$MX_p \rightleftharpoons M + pX$

$$K_d = \frac{C_M C_X^p}{C_{MX_p}} \tag{5.4.42}$$

可逆性的假设意味着这两个过程以及（5.4.39）同时都处于平衡状态。将（5.4.42）式代入（5.4.41）式，

$$E = E_{M}^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln K_d - \frac{pRT}{nF}\ln C_X(0,t) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{MX_p}(0,t)}{C_{M(Hg)}(0,t)} \tag{5.4.43}$$

现在，让我们再加上一些假设（a）$C_{M(Hg)}=0, C_{MX_p}=C_{MX_p}^*$和$C_X=C_X^*$，（b）$C_X^* \gg C_{MX_p}^*$，于是电极过程对表面上的$C_X$值影响很大，也就是$C_X(0,t) \simeq C_X^*$。然后应用下列关系式：

$$i(t) = nFAm_C[C_{MX_p}^* - C_{MX_p}(0,t)] \tag{5.4.44}$$

$$i(t) = nFAm_A C_{M(Hg)}(0,t) \tag{5.4.45}$$

$$i_d(t) = nFAm_C C_{MX_p}^* \tag{5.4.46}$$

或

$$C_{MX_p}(0,t) = \frac{i_d(t) - i(t)}{nFAm_C} \tag{5.4.47}$$

$$C_{M(Hg)}(0,t) = \frac{i(t)}{nFAm_A} \tag{5.4.48}$$

代入（5.4.43）式，得到

$$E = E_{1/2}^{C} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)}\right] \tag{5.4.49}$$

且

$$E_{1/2}^{C} = E_{M}^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln K_d - \frac{pRT}{nF}\ln C_X^* + \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_A}{m_C} \tag{5.4.50}$$

这时可以看得很清楚，波的形状与简单的氧化还原偶$O + ne \rightleftharpoons R$相同，但是波的位置除了取决于金属/汞齐偶的形式电势外，还取决于K_d和C_X^*。K_d为常数时，络合剂浓度的提高会使波向

更远的电势移动。实际上，络合作用稳定了M的氧化态，并提高其还原所需要的自由能。络合物中的键越强（也就是K_d越小），偏离自由金属的电势$E_M^{0\prime}$就越大，实际上K_d可以从这个偏移求出：

$$E_{1/2}^{C} - E_M^{0\prime} = \frac{RT}{nF}\ln K_d - \frac{RT}{nF}p\ln C_X^* + \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_A}{m_C} \quad (5.4.51)$$

在实际情况中，$E_M^{0\prime}$通常是由不含X的溶液中金属的伏安法半波电势确定，因此

$$E_{1/2}^{C} - E_{1/2}^{M} = \frac{RT}{nF}\ln K_d - \frac{RT}{nF}p\ln C_X^* + \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_M}{m_C} \quad (5.4.52)$$

还要注意，m_M/m_C就是$D_M^{1/2}/D_C^{1/2}$，D_C和D_M是络合物以及自由金属离子在溶液相中的扩散系数。

由$E_{1/2}^{C}$对$\ln C_X^*$的关系图我们也能得到化学计量数p。方程式5.4.50表明，此图的斜率是$-pRT/nF$。

这种处理方法也易于解决其它类型的电极反应。例如

$$O + mH^+ + ne \rightleftharpoons R + H_2O$$

$$2O + ne \rightleftharpoons R$$

$$O + ne \rightleftharpoons R(\text{难溶})$$

细节可参考有关极谱法和伏安法的文献(9,36～39)。

5.5 不可逆电极反应的采样电流伏安法波的形状

这一节我们将用普遍（准可逆）$i-E$特性来处理反应$O + ne \longrightarrow R$。下面将讨论完全不可逆体系和线性化体系两种特殊情况。

5.5.1 线性扩散：电流-时间行为[40]

对电流既受物质传递又受电荷传递动力学控制的半无限线性扩散的处理，一般说可仿效第5.4.1节。O和R的扩散方程式，初始

条件，半无限条件，以及流量衡算条件都是必需的。正象我们前面提到的，这些可导出：

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}+A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \tag{5.5.1}$$

$$\overline{C_R}(x,s)=-\xi A(s)e^{-(s/D_R)^{1/2}x} \tag{5.5.2}$$

式中$\xi=(D_O/D_R)^{1/2}$

对于准可逆情况，我们可以用下述条件求$A(s)$：

$$\frac{i}{nFA}=D_O\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}=k_fC_O(0,t)-k_bC_R(0,t) \tag{5.5.3}$$

式中

$$k_f=k^0e^{-\alpha n_af(E-E^{0\prime})}$$

及

$$k_b=k^0e^{(1-\alpha)n_af(E-E^{0\prime})}$$

且$f=F/RT$❶。

(5.5.3) 式的变换是：

$$D_O\left(\frac{\partial\overline{C_O}(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0}=k_f\overline{C_O}(0,s)-k_b\overline{C_R}(0,s) \tag{5.5.4}$$

将 (5.5.1) 和 (5.5.2) 式代入，

$$A(s)=-\frac{k_f}{D_O^{1/2}}\frac{C_O^*}{s(H+s^{1/2})} \tag{5.5.5}$$

式中

$$H=\frac{k_f}{D_O^{1/2}}+\frac{k_b}{D_R^{1/2}} \tag{5.5.6}$$

因此，

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}-\frac{k_fC_O^*e^{-(s/D_O)^{1/2}x}}{D_O^{1/2}s(H+s^{1/2})} \tag{5.5.7}$$

---

❶ 要注意，此处的n和n_a的区别。n是参加整个电极过程的电子数，而n_a是参加速度控制步骤的电子数（见第3.6节）。

由 (5.5.3) 式

$$i(s)=nFAD_O\left[\frac{\partial\overline{C}_O(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0}=\frac{nFAk_fC_O^*}{s^{1/2}(H+s^{1/2})}$$

(5.5.8)

或进行逆变换，

$$i(t)=nFAk_fC_O^*\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2}) \quad (5.5.9)$$

对于初始R为 C_R^* 的情况，方程式5.5.9变成

$$i(t)=nFA(k_fC_O^*-k_bC_R^*)\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2}) \quad (5.5.10)$$

在恒定电势下，k_f, k_b 以及 H 为常数，并且由于 $x=0$ 时 $e^{x^2}\mathrm{erfc}(x)=1$ 和 $\lim\limits_{x\to\infty}e^{x^2}\mathrm{erfc}(x)=0$，所以，电流-时间曲线的形状如图 5.5.1 所示。要注意，迟缓的动力学使 $t=0$ 时的电流限制在一个与 k_f（R最初不存在时）成正比的有限值。

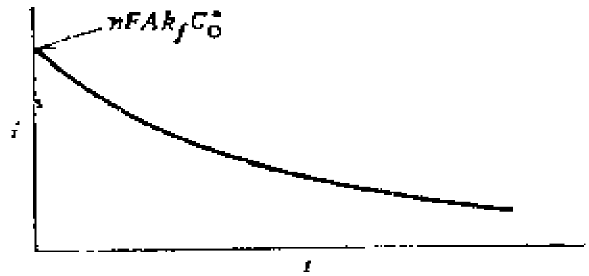


图 5.5.1 电势阶跃到物质O以准可逆动力学还原时电流的衰减曲线

5.5.2 另一种利用η的表达式

写出 (5.5.10) 式的另一种表达式为

$$k_fC_O^*-k_bC_R^*=k^0[C_O^*e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}-C_R^*e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}]$$

(5.5.11)

或根据 (3.5.1) 式用 i_0 来代替 k^0，

$$k_fC_O^*-k_bC_R^*=\frac{i_0}{nFA}[e^{-\alpha nf\eta}-e^{(1-\alpha)nf\eta}] \quad (5.5.12)$$

因此，(5.5.10) 式可写成

$$i=i_0[e^{-\alpha nf\eta}-e^{(1-\alpha)nf\eta}]\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2}) \quad (5.5.13)$$

同样代入 H 的表达式，得到

$$H=\frac{i_0}{nFA}\left[\frac{e^{-\alpha nf\eta}}{C_O^*D_O^{1/2}}+\frac{e^{(1-\alpha)nf\eta}}{C_R^*D_R^{1/2}}\right] \quad (5.5.14)$$

应当注意，（5.5.10）和（5.5.13）式的形式是

$$i = [没有物质传递影响的\ i] \cdot [f(H,t)]$$

这里$f(H,t)$表示物质传递的影响。

5.5.3 线性化的电流-时间曲线

当$Ht^{1/2}$值很小时，因子$\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2})$可以线性化。通常利用公式

$$e^{x^2}\mathrm{erfc}(x) = \left(1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \frac{x^6}{3!} + \cdots\right) \cdot \left[1 - \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \cdots\right)\right] \quad (5.5.15)$$

但在x值很小时（当较高次幂可以忽略时），它变成

$$e^{x^2}\mathrm{erfc}(x) \simeq 1 - \frac{2x}{\pi^{1/2}} \quad (5.5.16)$$

于是，（5.5.9）式成为

$$i = nFAk_fC_O^*\left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) \quad (5.5.17)$$

在R初始不存在的体系，我们可以使阶跃跃到波脚部的电势区（此处k_f小，因此H也小），以i对$t^{1/2}$作图，将直线外推到$t=0$，可从截距求出k_f。

同样，（5.5.13）式可写成

$$i = i_0[e^{-\alpha nf\eta} - e^{(1-\alpha)nf\eta}]\left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) \quad (5.5.18)$$

这个公式仅仅适用于初始O和R都存在的体系，也即E_{eq}肯定的体系。从E_{eq}阶跃到另一个电势得到阶跃幅值为η，i对$t^{1/2}$的关系图的截距是没有物质传递影响时的动力学控制的电流，然后用$i_{t=0}$对η作图以得到i_0。

η值小时，可以用线性化的i-η特性，这样，（5.5.13）式变成

$$i = -\frac{nFi_0\eta}{RT}\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2}) \qquad (5.5.19)$$

因此，对于小的 η 和小的 $Ht^{1/2}$，可以有一个“完全线性化”的公式：

$$i = -\left(\frac{nFi_0}{RT}\right)(\eta)\left(1-\frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) \qquad (5.5.20)$$

5.5.4 完全不可逆反应[40]

当一个单向电流（例如阳极方向）可忽略时，(5.5.9) 式变成

$$i=nFAC_O^*k_f\exp\left(\frac{k_f{}^2t}{D_O}\right)\mathrm{erfc}\left[k_f\left(\frac{t}{D_O}\right)^{1/2}\right] \qquad (5.5.21)$$

此式可改写成

$$i=\left(\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{t^{1/2}}\right)\lambda\exp(\lambda^2)\mathrm{erfc}(\lambda) \qquad (5.5.22)$$

其中 $\lambda=Ht^{1/2}=k_ft^{1/2}/D_O^{1/2}$。可以很快的认出第一项是柯泰尔电流 i_d 的 $\pi^{1/2}$ 倍，因此

$$\frac{i}{i_d}=F_1(\lambda)=\pi^{1/2}\lambda\exp(\lambda^2)\mathrm{erfc}(\lambda) \qquad (5.5.23)$$

此方程式可以从两个方面来讨论。对于一个给定的阶跃实验，k_f 和 D_O 是常数，因此，λ 是与时间成正比的无因次参数，且(5.5.23)很明显是电流衰减曲线 $i(t)$ 的无因次表达式。另一方面，对于采样电流伏安法，由于时间固定在 τ，λ 就成为最终阶跃电势的函数，因为它正比于 k_f。在这种情况下，(5.5.23) 式描述的是 $i(\tau)$-E 曲线的形状。事实上，它是所有可能的完全不可逆波的形状（即对任意 C_O^*，τ，k^0，$E^{0'}$ 和 α），因为它是无因次的。

此函数的图形就象在图 5.5.2 中所示，它可以方便地用于从阶跃实验求出动力学数据。例如，可以在采样电流波的上升部分的某个电势下，测量 $i(\tau)/i_d(\tau)$，并参照图5.5.2求出此电势下的 λ。由于 $\lambda=k_f\tau^{1/2}/D_O^{1/2}$，如果已知 $D_O^{1/2}$，k_f 就很容易得到。倘若对于几个

电势求出k_f，从$\log k_f$对E的图，就可以得到k^0和α。这里如果理论动力学公式$k_f = k^0\exp[-\alpha n_a f(E-E^{0'})]$适用，则$\log k_f$对$E$的图将是直线。非线性图可以说明在异相电荷传递的机理中有一个以上的速度控制步骤，或者它可以反映α与电势的关系。

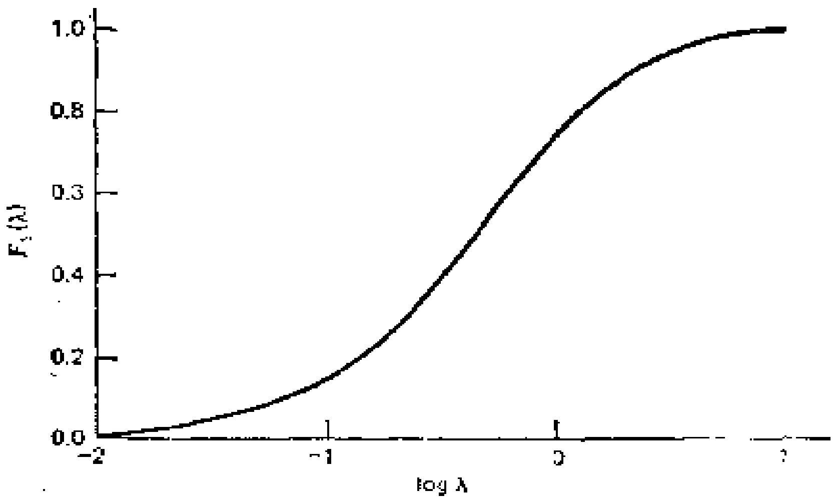


图 5.5.2　完全不可逆体系的采样电流伏安法的波形函数

5.5.5　不可逆极谱波[37,40~42]

前面我们已能在扩张着的球上得到扩散的电流-时间曲线，它是通过利用相应的线性扩散结果和直接考虑面积随时间的变化，以及扩张效应而做出的。后一个因素似乎表现为$(7/3)D$的有效扩散系数。这里差不多又将应用这种同样的手段。

对于一个线性扩散条件下的完全不可逆体系，方程式5.5.23是其本质结果。由于它涉及的是i/i_d比值，变化着的面积就可约去而不需要再加以考虑。如果我们象以前一样对扩散系数进行替换，

$$\frac{i}{i_d} \cong \pi^{1/2}\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2}\lambda\exp\left[\left(\frac{3}{7}\right)\lambda^2\right]\operatorname{erfc}\left[\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2}\lambda\right] \tag{5.5.24}$$

或者如果我们定义$\chi = 2\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2}\lambda = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2}\lambda$，

$$\frac{i}{i_d} \cong F_1\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (5.5.25)$$

考捷茨基较严格地解出了此问题，其结果表示为[41~42]

$$\frac{i}{i_d} = F_2(\chi) \quad (5.5.26)$$

$F_2(\chi)$ 是通过幂级数计算的数值函数。表 5.5.1 给出了一些有代表性的值。对近似函数 $F_1(\chi)$ 与精确函数 $F_2(\chi)$ 的比较，将显示出 $F_1(\chi)$ 始终是高的，其限度大约为 10%。偏差的产生是因为在此情况下，表面浓度是由于扩散与法拉第反应的共同作用而决定的，并不象在可逆体系的情况中单独地由电极电势所确定。

麦提斯（Meites）和伊斯雷尔（Israel）[37,43] 提出了处理完全不可逆极谱波的简化方程式。根据χ和k_f的定义，

$$\chi = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} \frac{k_f^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}} e^{-\alpha n_a f E} \quad (5.5.27)$$

这里我们想起 k_f^0 是在所用电势标度上 $E=0$ 时的 k_f 值，它的值是 $k^0 e^{\alpha n_a f E^{0'}}$。从（5.5.27）式很容易得到

$$\ln\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi = \ln \frac{k_f^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}} - \alpha n_a f E \quad (5.5.28)$$

或

$$E = \frac{2.303RT}{\alpha n_a F} \log \frac{k_f^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}} - \frac{2.303RT}{\alpha n_a F} \log\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi \quad (5.5.29)$$

由考捷茨基的$F(\chi)$值，麦提斯和伊思瑞尔得出了如下方程式

$$\log\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi \cong -0.130 + 0.9163 \log \frac{i}{i_d - i} \quad (5.5.30)$$

此方程式在 $0.1 < (i/i_d) < 0.94$ 时是正确的，因此代入（5.5.29）式，在25℃时得到

$$E = \frac{0.059}{\alpha n_a} \log\left(1.349 \frac{k_f^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}}\right) + \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \quad (5.5.31)$$

或

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \qquad (5.5.32)$$

而

$$E_{1/2} = \left(\frac{0.059}{\alpha n_a}\right) \log\left(1.349 \frac{k_f^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}}\right)$$

方程式5.5.31和5.5.32隐含了一个假设，即 t 是滴落时间 t_{max}❶。

显然，E 对$\log[(i_d - i)/i]$作图应是斜率为$54.2/\alpha n_a$mV的直线。另外，很容易看出，25℃时$|E_{3/4} - E_{1/4}| = 51.7/\alpha n_a$mV。通常由于 $\alpha < 1$，一个完全不可逆体系的波形斜率和托麦斯（Tomeš）准数都将明显地大于与 n 值相同的可逆体系。然而，这些有价值的数字不是没有含糊之处的。下面讨论一下$n_a = 2$和 $\alpha = 0.45$ 时预期的波形斜率，我们可以断定该体系不是可逆的一电子过程，就是不可逆多电子过程。这种不定性有时可以通过取得另外办法定出的 n 值来消除（例如通过波高或库仑法）。

表 5.5.1　完全不可逆的波形函数①

χ	i/i_d	χ	i/i_d
0.05	0.0428	1.4	0.5970
0.1	0.0828	1.6	0.6326
0.2	0.1551	1.8	0.6623
0.3	0.2189	2.0	0.6879
0.4	0.2749	2.5	0.7391
0.5	0.3245	3.0	0.773
0.6	0.3688	4.0	0.825
0.7	0.4086	5.0	0.8577
0.8	0.4440	10.0	0.9268
0.9	0.4761	20.0	0.9629
1.0	0.5050	50.0	0.9851
1.2	0.5552	∞	1

① 原始报导在文献（41）和（42）中，在文献（40）中也可找到。

❶ 对于电极的球状的校正是可用的，详细可见原始文献（37，44）。

图5.5.3表示的是麦提斯和伊思瑞尔[43]报导的铬酸盐极谱还原的实际数据。注意，横坐标包括了（5.5.32）式预示的滴落时间对波形位置影响的直接校正，不同滴落时间几次实验数据落于一条线上。

通常，不可逆波比可逆波拖的长一些，且它们的半波电势比通过独立电势测量可得到的$E^{0'}$要靠后一些。图5.5.4表示的是n值与$E^{0'}$相同的可逆和不可逆体系所预计行为的比较。

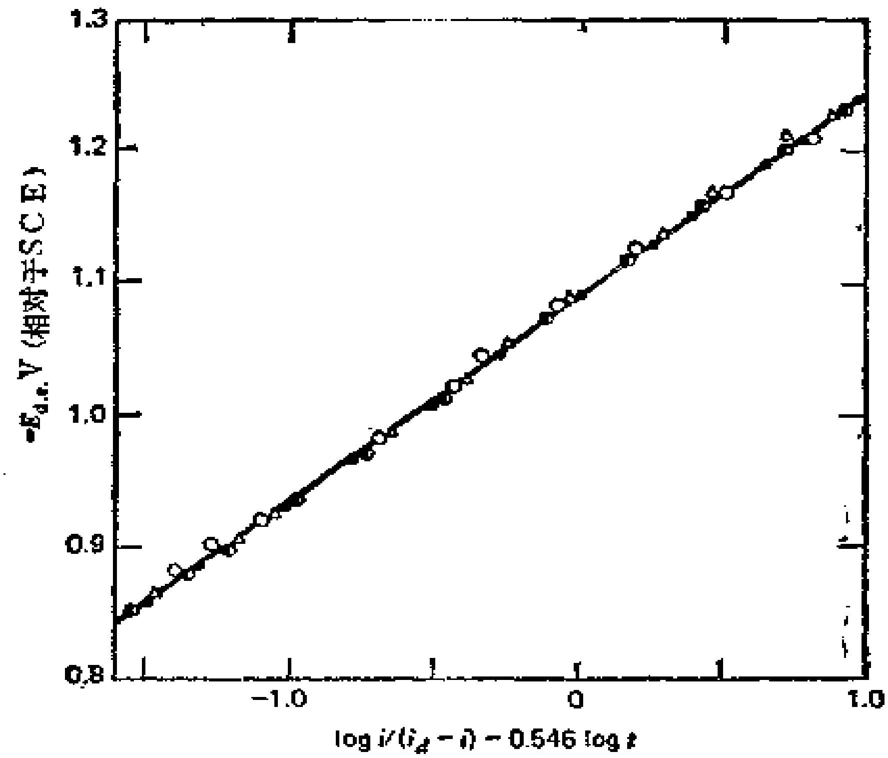


图 5.5.3 1.0mM CrO_4^{2-}在0.1MNaOH中还原波的斜率图。不同符号表示在−0.80V（相对SCE）时不同滴落时间记录的曲线；t_{max}=7.5sec（空心圆），5.5sec（三角形），4.1sec（半实心圆和3.4sec（实心圆）。该体系的实际极谱图参看图5.3.3

5.5.6 不可逆波提供的信息[37,40,46,46]

至此弄清了不可逆体系只能提供动力学数据。我们可以测定α，k_f，k_b，k^0和n_a值，但是象$E^{0'}$和自由能一类的热力学结果是得不到的。凭经验，$k^0>2\times10^{-2}$cm/sec的体系在极谱的时间标度上

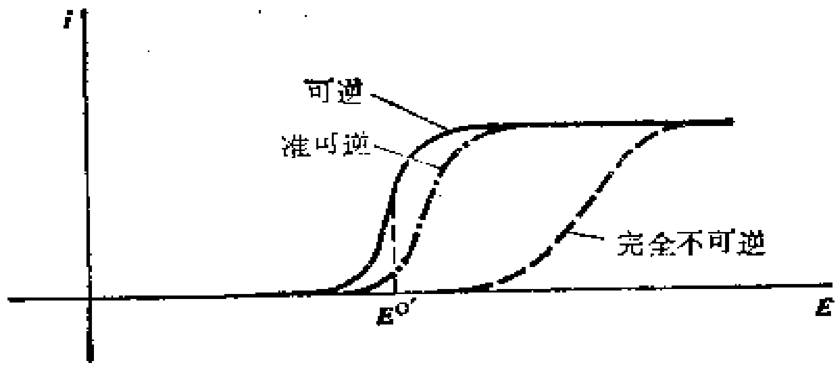


图 5.5.4　在可逆、准可逆和完全不可逆动力学时，物质O还原成R可能出现的波形的位置。偶的形式电势是$E^{0'}$

(2～4sec) 表现为可逆的，$k^0 < 3\times10^{-5}$cm/sec的异相电荷传递过程将表现为完全不可逆的行为，我们可以如上所述地求出一些速度参数。k^0在这些极限之间的体系是准可逆的，采用兰德尔斯（Randles）[45,46]规定的方法可以从中得到一些动力学信息。当然，当接近可逆极限时，动力学数据的准确度要下降。

原则上，倘若实验的时标足够短，任何体系都可能呈现不可逆性。注意（5.5.23）式中的λ取决于$k_f t$乘积（或对于采样电流伏安法，取决于$k_f\tau$）。假设$\tau=1$sec时，数据正好从呈现可逆性的波的平阶部取出。当然，这些条件表明k_f值大，因此λ很大，$i\approx i_d$。〔由于工作电势大大超过$E^{0'}$，k_b比k_f小，（5.5.23）式应当是可用的〕。若k_f无限大，此条件说明可以应用任何小的τ。然而，在一个实际体系中，τ可减小直到在工作电势下λ接近于1。此时i/i_d明显地小于1，因此迫使体系呈现出完全不可逆性。当然起因是电化学扰动十分快速，以致体系不再能够保持足够快的移动（也就是维持平衡）。

如果电势变化不太大，实际的阶跃实验可以在数量极为1μsec的时标上完成。当幅度大时，双层充电的干扰较大，并会加长最小脉冲宽度。更详细的内容可见第十三章。

通常，应小心地对待从完全不可逆极谱波获得的动力学参数。这里处理是没有其它干扰下的简单电子传递反应。除非伴有大的结

构上的重排，否则这类电子传递经常是十分迅速的。许多情况中观察到的这种不可逆性，可以归结为电子传递步骤的前置和后续的均相化学反应。例如，硝基苯在水溶液中的还原是不可逆的，根据pH，最后形成苯胺[29,47]：

$$PhNO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow Ph\overset{H}{N}OH + H_2O \qquad (5.5.33)$$

然而，根据非水溶液，例如DMF[47]中的测量，第一个电子传递步骤

$$PhNO_2 + e \rightarrow PhNO_2^{\bar{\cdot}} \qquad (5.5.34)$$

可能是十分迅速的。水溶液中观察到的不可逆性大概是产生于第一个电子加入后的一系列质子化和电子传递中。如果用完全不可逆电子传递模型拟合观察到的硝基苯的极谱曲线，则可能得到有关电子传递的动力学参数，但是它们将没有什么意义。处理这种复杂的体系需要更完全地阐明电极反应机理，这将在第十一章中讨论。

5.6 多元体系和多步骤电荷传递

讨论在同一溶液中存在两种可还原物质O和O′的情况，此时可发生接连的电极反应$O + ne \rightarrow R$和$O' + n'e \rightarrow R'$。假定进行第一个过程的电势比第二个过程的电势要低，且第二个反应要等到第一个反应达到物质传递控制时才能开始。这样，物质O的还原可以在没有O′的干扰下进行研究。与此相反，观测到的O′电流必然是叠加在O的传递控制的流量所引起的电流之上的。

在两个过程都处于受物质传递速度控制的电势范围内时〔也就是$C_O(0,t) = C_{O'}(0,t) = 0$〕，总电流简单地是各个扩散电流之和。对于一个静止的平板电极，可得到

$$(i_d)_{total} = \frac{FA}{\pi^{1/2}t^{1/2}}(nD_O^{1/2}C_O^* + n'D_{O'}^{1/2}C_{O'}^*) \qquad (5.6.1)$$

而在极谱法中，最大电流的近似值是

$$(i_d)_{max,total} = 708m^{2/3}t^{1/6}(nD_O^{1/2}C_O^* + n'D_{O'}^{1/2}C_{O'}^*) \qquad (5.6.2)$$

应当注意，(5.6.1) 式的 t 是电势阶跃后的一个可变的时间，而在(5.6.2) 式中它表示滴落时间。

在采样电流伏安法测量中，应当得到类似图5.6.1的图形。从

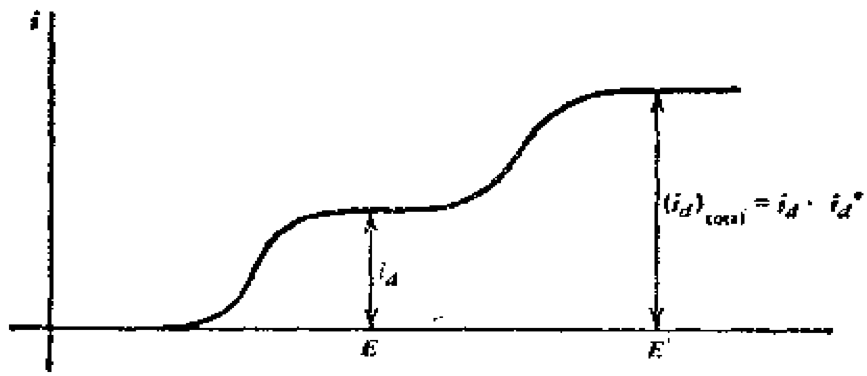


图 5.6.1 双组分体系的采样电流伏安图

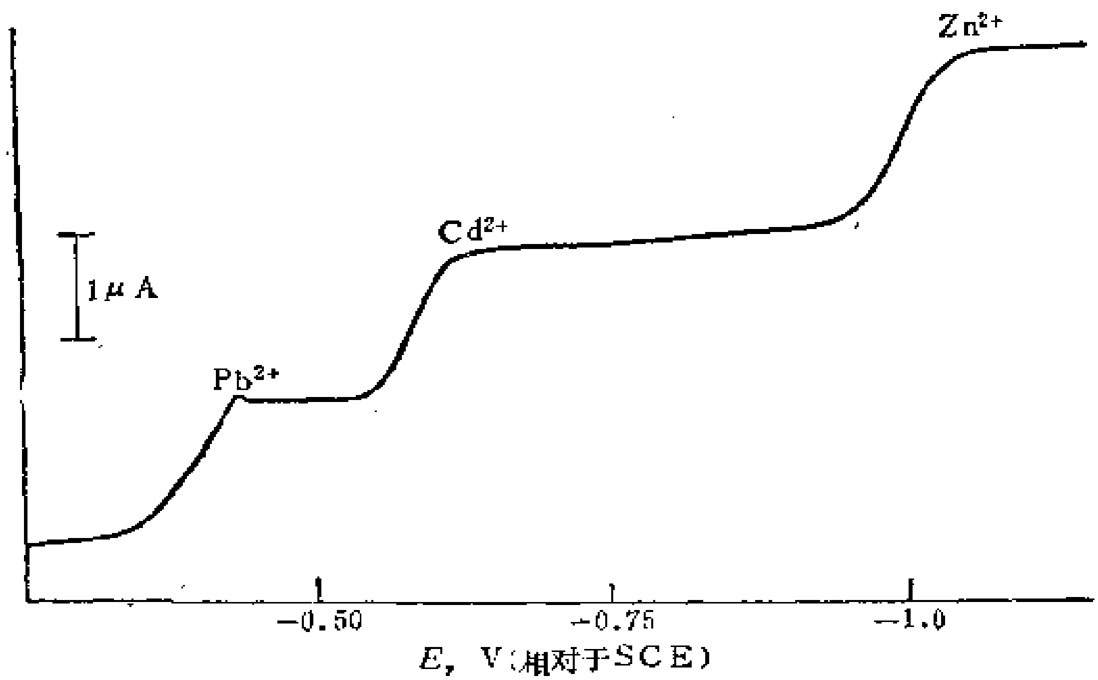


图 5.6.2 0.05M KCl中0.2mM Pb^{2+}, Cd^{2+}和Zn^{2+}的极谱图。Pb^{2+}的波出现一个第5.3.2节注中所叙述的那种很小的极大值。此图仅仅画出极谱图的轮廓，没有表示出电流的振荡

合成波的总电流中减去第一个波的扩散电流，则得到单独由O′引起的电流，也就是，

$$i'_d=(i_d)_{\text{total}}-i_d \tag{5.6.3}$$

式中i_d和i'_d分别是O和O′的电流分量。

如果采用的技术是极谱法（图5.6.2），那么测量单一组分电流和复合电流是在两个电势下，滴落时间一般是不同的。因此，在用相减的办法得到i'_d时必须进行校正。测出的电流可以表示为：

$$i_d(E)=708nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{1/6} \tag{5.6.4}$$

$$(i_d)_{\text{total}}(E')=708m^{2/3}t'^{1/6}(nD_O^{1/2}C_O^*+n'D_{O'}^{1/2}C_{O'}^*) \tag{5.6.5}$$

这里清楚地说明各电流的电势的关系。汞滴滴落时间是t和t'。查明

$$i'_d(E')=(i_d)_{\text{total}}(E')-\left(\frac{t'}{t}\right)^{1/6}i_d(E) \tag{5.6.6}$$

类似的讨论也适用于单一物质O在不同的电势分几步还原成几种产物的体系。也就是，

$$O+n_1e\rightarrow R_1 \tag{5.6.7}$$

$$R_1+n_2e\rightarrow R_2 \tag{5.6.8}$$

第二步出现在比第一步更远的电势。一个简单的例子是分子氧在中性溶液中分两步还原，如图5.6.3所示。首先，氧得到两个电子变成过氧化氢，这在DME上接近−0.1V处（相对SCE）呈现出波。第二个二电子步骤使过氧化氢成为水。在电势低于−0.5V左右时，第二个步骤的发生根本观察不到，因此，可看到的仅仅是相应于扩散控制的二电子过程的单一波。直到更负的电势，第二步骤才较为容易地进行，当超过−1.2V时，氧在扩散控制下完全还原成水。

对于普遍过程〔(5.6.7）到（5.6.8)〕而言，很清楚，在O还原成R_2为扩散控制时的一些电势下，电势阶跃产生的电流简单地是

$$i_d=\frac{FAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}(n_1+n_2) \tag{5.6.9}$$

在采样电流伏安法实验中（包括极谱法），所测出的电流的方程式可以类似地写出。

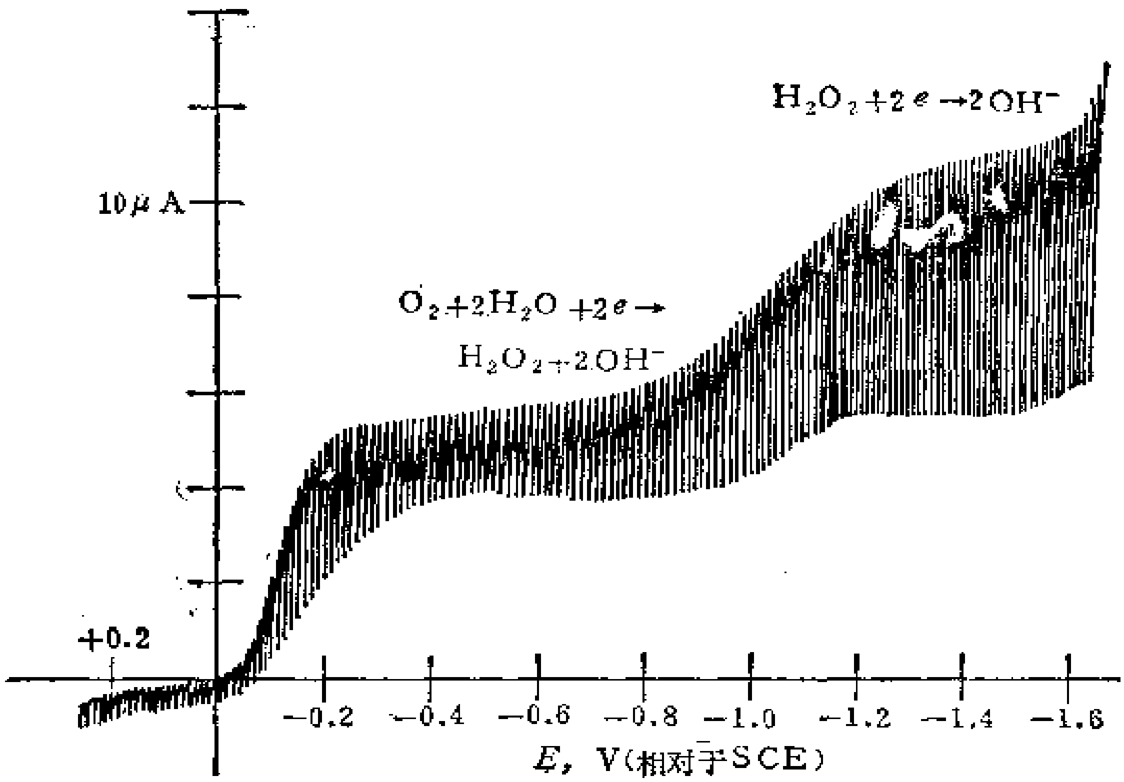


图 5.6.3 空气饱和的0.1*M* KNO_3加入三硝基甲苯X-100作为极大抑制剂的极谱图

5.7 计时电流反向技术

应用初始的电势阶跃之后，人们可能希望使用附加的阶跃，乃至复杂的阶跃序列。最普通的安排是双阶跃技术，其中第一个阶跃用来产生某种要研究的物质，而第二个阶跃用来对它们检测。后一个阶跃可以在工作范围内的任何电势下进行，但是，它通常用的是初始阶跃的反作用。图5.7.1给出一个例子。假设一个电极浸在含物质O的溶液中，此物质在$E^{0'}$电势下可逆地还原。若初始电位E_i比$E^{0'}$正得多，那么，在$t=0$以前不会发生电解，在$t=0$，电势突然变化到远比$E^{0'}$负的E_f。物质R在时间τ内由电解产生，然后第二个阶跃使电极电势移到较为正的值E_r。在许多情况中，E_r等于E_i，此时还原型R不能在电极上存在，它要重新氧化成O。与大多数反向技术一样，该实验的目的是直接检测通过电解生成的R。这个特

点特别有利于在与 τ 匹配的时标上，估算R参加的均相化学反应。

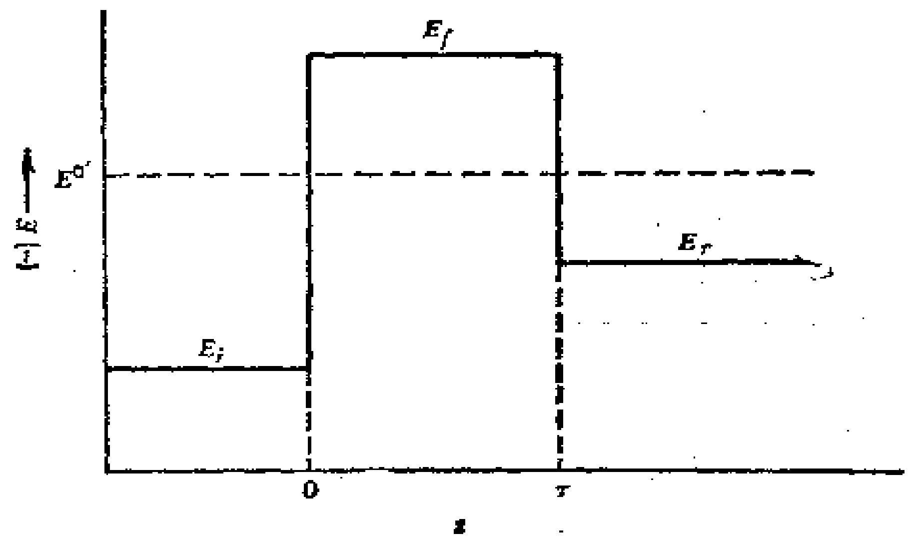


图 5.7.1 双电势阶跃实验的一般波形

5.7.1 电势阶跃反向：能斯特行为[48,49]

在半无限线性扩散可用的附加条件下，讨论一下上述实验。$t>0$时的电势可写成：

$$E(t)=E_f+S_\tau(t)(E_r-E_f) \qquad (5.7.1)$$

阶跃函数$S_\tau(t)$在$t<\tau$时为0，而当$t\geqslant\tau$时为1。由于偶是可逆的，在所有时间内能斯特公式都把$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$与E联系在一起。

（a）解此题的途径 为了得到此实验的定量描述，可首先讨论正向阶跃的结果，然后把时间 τ 时合适的浓度分布，作为描述反向阶跃过程的扩散方程式的初始条件。在这一情况中，正向阶跃的作用是十分清楚的（见第5.4.1节），可以简单地仿效这个直接的方法。然而，一般说反向实验有着很复杂的浓度分布，这是理论家试图描述的一个方面，并且借助以叠加原理为基础的方法往往比较简单。我们在这里将介绍这种技术来作为解决此类问题的手段。

施加的电势可表示为两个信号的叠加——一个在$t>0$时的恒定分量E_f和一个$t>\tau$时叠加在恒定扰动上的阶跃分量E_r-E_f。图5.7.2表示了这一想法，它也体现在方程式5.7.1中。与此类似，O和R

的浓度也可以表示成两个浓度的叠加，它们可认为是对单个的电势分量的响应：

$$C_O(x,t)=C_O^{\mathrm{I}}(x,t)+S_\tau(t)C_O^{\mathrm{II}}(x,t-\tau) \qquad (5.7.2)$$

$$C_R(x,t)=C_R^{\mathrm{I}}(x,t)+S_\tau(t)C_R^{\mathrm{II}}(x,t-\tau) \qquad (5.7.3)$$

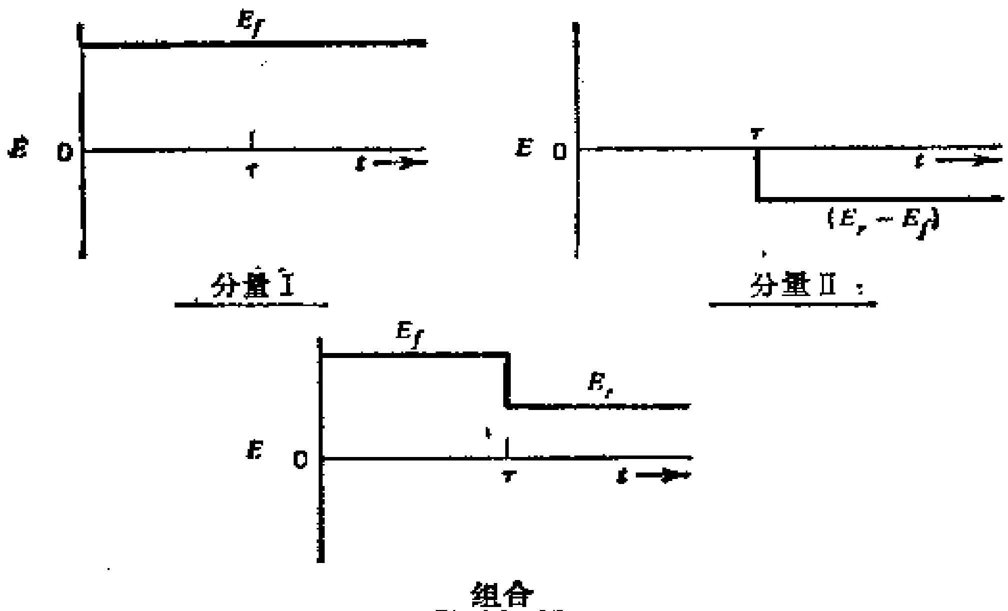


图 5.7.2 两个分量叠加的双阶跃波形

当然，根据实际浓度$C_O(x,t)$和$C_R(x,t)$，很容易把该问题的边界条件和初始条件建立起来，我们写出初始条件为：

$$C_O((x,0)=C_O^* \quad C_R(x,0)=0 \qquad (5.7.4)$$

在正向阶跃过程中，我们得到

$$C_O(0,t)=C_O' \quad C_R(0,t)=C_R' \qquad (5.7.5)$$

和

$$C_O'=\theta' C_R' \qquad (5.7.6)$$

式中

$$\theta'=\exp[nf(E_f-E^{0'})] \qquad (5.7.7)$$

反向阶跃由以下各式限定

$$C_O(0,t)=C_O'' \quad C_R(0,t)=C_R'' \qquad (5.7.8)$$

和

$$C_O'' = \theta'' C_R''$$ (5.7.9)

式中

$$\theta'' = \exp[nf(E_t - E^{0'})]$$ (5.7.10)

在所有时间内，半无限条件为：

$$\lim_{x\to\infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x\to\infty} C_R(x,t) = 0$$ (5.7.11)

并可利用流量衡算：

$$J_O(0,t) = -J_R(0,t)$$ (5.7.12)

（b）浓度分布 注意所有这些条件，以及O和R的扩散方程式，都是线性的。一个重要的数学结论是分量浓度 C_O^{I}，C_O^{II}，C_R^{I} 和 C_R^{II} 都可以独立地贯穿在问题中。它们各自都对每一个条件起着独立的作用。因此，我们可以分别地解出每个分量，然后通过(5.7.2)和（5.7.3）式组合它们以得到实际的浓度分布。

首先讨论$C_O^{\mathrm{I}}(x,t)$和$C_R^{\mathrm{I}}(x,t)$。我们按习惯写出菲克定律：

$$\frac{\partial C_I^R(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O^{\mathrm{I}}(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_R^{\mathrm{I}}(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R^{\mathrm{I}}(x,t)}{\partial x^2}$$ (5.7.13)

由于C_O^{II}和C_R^{II}在第二个阶跃前都不起作用，很明显，C_O^{I}和C_R^{I}必须满足 $t = \tau$ 前可用的全部条件。因此，我们得到

$$C_O^{\mathrm{I}}(x,0) = C_O^* \quad C_R^{\mathrm{I}}(x,0) = 0$$ (5.7.14)

$$C_O^{\mathrm{I}}(0,t) = C_O' \quad C_R^{\mathrm{I}}(0,t) = C_R'$$ (5.7.15)

$$\lim_{x\to\infty} C_O^{\mathrm{I}}(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x\to\infty} C_R^{\mathrm{I}}(x,t) = 0$$ (5.7.16)

同样，流量衡算可写成：

$$D_O\left(\frac{\partial C_O^{\mathrm{I}}}{\partial x}\right)_{x=0} = -D_R\left(\frac{\partial C_R^{\mathrm{I}}}{\partial x}\right)_{x=0}$$ (5.7.17)

这些条件，加上能斯特公式（5.7.6），正好重复了第5.4.1节所处理过的问题。在变换空间的结果是

$$\overline{C}_O^{\mathrm{I}}(x,s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{C_O^*}{s(1+\xi\theta')} e^{-(s/D_O)^{1/2}x}$$ (5.7.18)

$$\overline{C}_{R}^{I}(x,s)=\frac{\xi C_{O}^{*}}{s(1+\xi\theta')}e^{-(s/D_{R})^{1/2}x} \tag{5.7.19}$$

式中　$\xi=(D_{O}/D_{R})^{1/2}$。

现在讨论分量$S_{\tau}(t)C_{O}^{II}(x,t-\tau)$ 和$S_{\tau}(t)\ C_{R}^{II}(x,t-\tau)$。为了处理简单，我们标以符号$F_{O}(x,t)$和$F_{R}(x,t)$。当然，它们必须满足扩散方程式

$$\frac{\partial F_{O}(x,t)}{\partial t}=D_{O}\frac{\partial^{2}F_{O}(x,t)}{\partial x^{2}}\quad\frac{\partial F_{R}(x,t)}{\partial t}=D_{R}\frac{\partial^{2}F_{R}(x,t)}{\partial x^{2}} \tag{5.7.20}$$

$S_{\tau}(t)$的存在直接表明

$$F_{O}(x,0)=0\quad F_{R}(x,0)=0 \tag{5.7.21}$$

从比较（5.7.8）和（5.7.15）式，我们得到

$$F_{O}(0,t)=S_{\tau}(t)[C_{O}''-C_{O}']\quad F_{R}(0,t)=S_{\tau}(t)[C_{R}''-C_{R}'] \tag{5.7.22}$$

此外，（5.7.11）和（5.7.16）式的差别表明

$$\lim_{x\to\infty}F_{O}(x,t)=\lim_{x\to\infty}F_{R}(x,t)=0 \tag{5.7.23}$$

流量衡算（5.7.12）式可以写成

$$D_{O}\left[\frac{\partial C_{O}^{I}(x,t)}{\partial x}+\frac{\partial F_{O}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

$$=-D_{R}\left[\frac{\partial C_{R}^{I}(x,t)}{\partial x}+\frac{\partial F_{R}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{5.7.24}$$

再之，我们已经建立了（5.7.17）式，因此下式必然成立

$$D_{O}\left(\frac{\partial F_{O}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}=-D_{R}\left(\frac{\partial F_{R}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{5.7.25}$$

最后，还有能斯特公式(5.7.6)和（5.7.9)。这些条件使得求出$F_{O}(x,t)$和$F_{R}(x,t)$成为可能。在第A.1.6节中我们可以看到（5.7.20)式的变换，利用初始条件（5.7.21）以及半无限条件（5.7.23）得到

$$\overline{F}_{O}(x,s)=A(s)e^{-(s/D_{O})^{1/2}x} \tag{5.7.26}$$

$$\overline{F}_{R}(x,s)=B(s)e^{-(s/D_{R})^{1/2}x} \tag{5.7.27}$$

通过变换（5.7.22）式，以及比较（5.7.26）和（5.7.27）式，我们求得

$$\overline{F_O}(0,s)=A(s)=\frac{e^{-\tau s}}{s}(C''_O-C'_O) \qquad (5.7.28)$$

$$\overline{F_R}(0,s)=B(s)=\frac{e^{-\tau s}}{s}(C''_R-C'_R) \qquad (5.7.29)$$

根据能斯特条件，（5.7.28）式可以改写成

$$\overline{F_O}(0,s)=A(s)=\frac{e^{-\tau s}}{s}(\theta''C''_R-\theta'C'_R) \qquad (5.7.30)$$

把流量条件用到（5.7.26）和（5.7.27）式，然后根据（5.7.29）和（5.7.30）进行代换，得出

$$s^{1/2}D_O^{1/2}\frac{e^{-\tau s}}{s}(\theta''C''_R-\theta'C''_R)=-s^{1/2}D_R^{1/2}\frac{e^{-\tau s}}{s}(C''_R-C'_R)$$

(5.7.31)

此式可整理成

$$C''_R=\frac{1+\xi\theta'}{1+\xi\theta''}C'_R \qquad (5.7.32)$$

从（5.7.15）和（5.7.19）式，我们得到

$$C'_R=\frac{\xi C^*_O}{1+\xi\theta'} \qquad (5.7.33)$$

因而

$$C''_R=\frac{\xi C^*_O}{1+\xi\theta''} \qquad (5.7.34)$$

于是

$$\overline{F_O}(x,s)=\frac{\xi C^*_O e^{-\tau s}}{s}\left(\frac{\theta''}{1+\xi\theta''}-\frac{\theta'}{1+\xi\theta'}\right)e^{-(s/D_O)^{1/2}x}$$

(5.7.35)

$$\overline{F_R}(x,s)=\frac{\xi C^*_O e^{-\tau s}}{s}\left(\frac{1}{1+\xi\theta''}-\frac{1}{1+\xi\theta'}\right)e^{-(s/D_R)^{1/2}x}$$

(5.7.36)

根据 (5.7.2) 和 (5.7.3) 式，显然

$$\overline{C}_O(x,s)=\overline{C}_O^1(x,s)+\overline{F}_O(x,s) \qquad (5.7.37)$$

$$\overline{C}_R(x,s)=\overline{C}_R^1(x,s)+\overline{F}_R(x,s) \qquad (5.7.38)$$

因此，由 (5.7.18)，(5.7.19)，(5.7.35) 和 (5.7.36) 式的逆变换，我们得到浓度分布：

$$\frac{C_O(x,t)}{C_O^*}=1-\left(\frac{1}{1+\xi\theta'}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Ot)^{1/2}}\right]$$

$$+s_\tau(t)\left(\frac{\xi\theta''}{1+\xi\theta''}-\frac{\xi\theta'}{1+\xi\theta'}\right)\operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{2[D_O(t-\tau)]^{1/2}}\right\} \qquad (5.7.39)$$

$$\frac{C_R(x,t)}{C_O^*}=\left(\frac{\xi}{1+\xi\theta'}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Rt)^{1/2}}\right]$$

$$+s_\tau(t)\left(\frac{\xi}{1+\xi\theta''}-\frac{\xi}{1+\xi\theta'}\right)\operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{2[D_R(1-\tau)]^{1/2}}\right\} \qquad (5.7.40)$$

(c) 电流-时间曲线 由于在$0<t\leqslant\tau$时的实验与第5.4.1节的论述是相同的，因此，电流由 (5.4.16) 式给出，为了上下文连贯，把它重新写成

$$i_f(t)=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}(1+\xi\theta')} \qquad (5.7.41)$$

反向阶跃过程中的电流是

$$-i_r(t)=nFAD_R\left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad (5.7.42)$$

它可变换为

$$-\overline{i}_r(s)=nFAD_R\left[\frac{\partial \overline{C}_R(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad (5.7.43)$$

由 (5.7.19)，(5.7.36) 和 (5.7.38) 式，我们得到因子$(\partial\overline{C}_R(x,s)/\partial x)_{x=0}$，代入后给出

$$-\overline{i}_r(s)=nFAD_R^{1/2}\xi C_O^*\left[\frac{e^{-\tau s}}{s^{1/2}}\left(\frac{1}{1+\xi\theta'}-\frac{1}{1+\xi\theta''}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{1}{s^{1/2}(1+\xi\theta')}\right] \qquad (5.7.44)$$

取逆变换得到

$$-i_r(t)=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}}\left\{\left(\frac{1}{1+\xi\theta'}-\frac{1}{1+\xi\theta''}\right)\left[\frac{1}{(t-\tau)^{1/2}}\right]-\frac{1}{(1+\xi\theta')t^{1/2}}\right\} \quad (5.7.45)$$

一个感兴趣的特殊情况是，正向阶跃到还原波的扩散平阶上的一个电势（$\theta'\approx0, C_O'\approx0$），然后反向阶跃到再氧化的扩散平阶上的电势（$\theta''\to\infty, C_R''\approx0$）。在此情况下，(5.7.45) 式简化为以下的结果，这是由卡姆巴尔（Kambara）(48) 首先得到的：

$$-i_r(t)=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}}\left[\frac{1}{(t-\tau)^{1/2}}-\frac{1}{t^{1/2}}\right] \quad (5.7.46)$$

注意，此公式也可以在$C_O'=0$和$C_R''=0$的条件下导出，此时并不要求能斯特行为。因此，只要施加足够大的电势阶跃，它也适用于不可逆体系。

(d) 数据的解释 图5.7.3 表明由 (5.7.45) 和 (5.7.46) 式预示的此类电流响应。把实际实验与预示相比时，涉及绝对电流是不方便的，因为它们与$AD_O^{1/2}$成正比，而确定此值又常常是很困难的。代替它的通常是反向电流$-i_r$被正向电流的某一具体值除。如果t_r和t_f是测量电流的时间，那么，对于 (5.7.46) 所描述的单纯扩散控制的情况为

$$\frac{-i_r}{i_f}=\left(\frac{t_f}{t_r-\tau}\right)^{1/2}-\left(\frac{t_f}{t_r}\right)^{1/2} \quad (5.7.47)$$

如果t_r和t_f值成对地选择，即永远是$t_r-\tau=t_f$，那么，

$$\frac{-i_r}{i_f}=1-\left(1-\frac{\tau}{t_r}\right)^{1/2} \quad (5.7.48)$$

在对于几个不同的t_r值计算这些比率时，它们必定会落在图5.7.4所示的工作曲线上。对一个稳定体系来说，方便且快速的参考值是$-i_r(2\tau)/i_f(\tau)=0.293$。

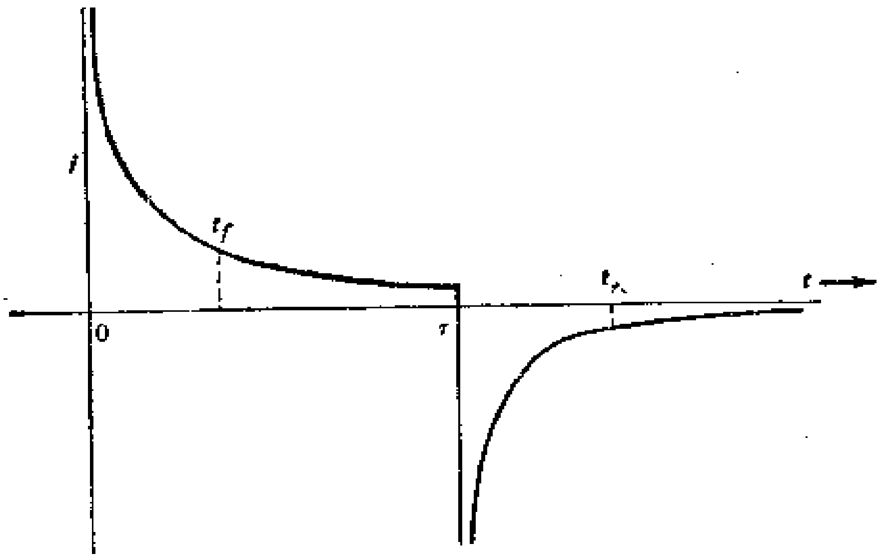


图 5.7.3 双阶跃计时电流法的电流响应

偏离工作曲线表明电极反应的动力学复杂化。例如，如果物质R衰变成一个非电活性物质，那么，i_r 将比（5.7.46）式预示的小，而电流比 $-i_r/i_f$ 比图5.7.4给出的值偏负。第十一章更详细地论述这些实验用于判断和定量表示复杂电极过程的方法。

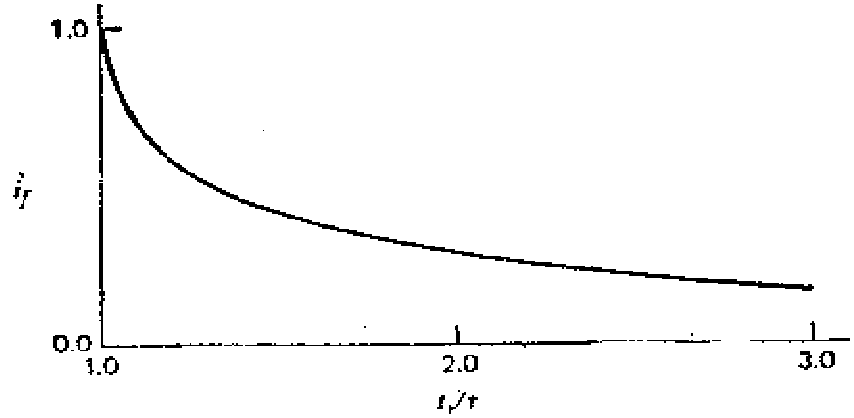


图 5.7.4 当 $t_r=\tau+t_f$ 时 $-i_r(t_r)/i_f(t_f)$ 的工作曲线。体系是 $O+ne \rightleftharpoons R$，O和R在所观测的时标上都是稳定的

5.7.2 电势阶跃反向：准可逆行为[50,51]

无均相动力学的准可逆电极反应的处理遵循第5.7.1节中所用

的类似方式。叠加原理被再一次假定是正确的，且边界条件〔(5.7.4)到(5.7.12)式〕可利用，只是(5.7.6) 和 (5.7.9) 式被下式替换：

$$D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0}=k'_f C'_O - k'_b C'_R \quad (t\leq\tau) \qquad (5.7.49)$$

和

$$D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0}=k''_f C''_O - k''_b C''_R \quad (t>\tau) \qquad (5.7.50)$$

式中

$$k'_f=k^0 e^{-\alpha nf(E_f-E^{0'})} \qquad k''_f=k^0 e^{-\alpha nf(E_r-E^{0'})} \qquad (5.7.51)$$

以及

$$k'_b=k^0 e^{(1-\alpha)nf(E_f-E^{0'})} \qquad k''_b=k^0 e^{(1-\alpha)nf(E_r-E^{0'})} \qquad (5.7.52)$$

按照第5.5节推导，最后结果是

$$\begin{aligned}-i_r = nFAC_O^*\{&k'_f\exp(H'^2t)\operatorname{erfc}(H't^{1/2})\\ &+S_\tau(t)[k''_f\exp[H''^2(t-\tau)]\operatorname{erfc}[H''(t-\tau)^{1/2}]\\ &-k'_f\exp[H'^2(t-\tau)]\operatorname{erfc}[H'(t-\tau)^{1/2}]]\}\end{aligned} \qquad (5.7.53)$$

式中$C_R^*=0$

$$H'=\frac{k'_f}{D_O^{1/2}}+\frac{k'_b}{D_R^{1/2}} \qquad H''=\frac{k''_f}{D_O^{1/2}}+\frac{k''_b}{D_R^{1/2}} \quad (5.7.54)$$

柯立根 (Corrigan) 和伊文思[51](Evans) 最近通过数值模拟对这个问题进行了处理 (附录B)。他们报导了大量的理论结果，并与实验数据作了比较。

5.8 脉冲极谱方法

我们已经注意到常规极谱方法检测的限度，通常是由汞滴的不断扩张所引起的充电电流的数值决定的。这个限度典型值在$10^{-5}M$范围，此值能够与和其竞争的分子和原子吸收光谱的方法之值相媲美。当然，低于此限度总是可用的。因此，在发展高灵敏度的伏安法上做了许多努力。这里将讨论它们之中的三种——断续极谱[9,52-54]，脉冲极谱[9,55-58]和示差脉冲极谱[9,55-58]。顾名思意，这些技术的发展都是用DME的。所有这些方法都完全靠着减小充电电流

在测量电流中的相对贡献，并且所有这些方法也都是针对着浓度的分析测定的。因此灵敏度的分辨率是其性能中关键之点。另一方面，它们很少用于判断电极过程，所以对波形的详细了解通常是不重要的。

5.8.1 断续极谱[9,52~54]

在叙述一般极谱条件下流过DME的电流时，我们指出了随着汞滴寿命的延长，极限法拉第电流一直是提高的，且近似地用依可维奇方程式表示（第5.3节）：

$$i_d = 708nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{1/6} \tag{5.8.1}$$

式中 t 是从汞滴生成时算起的时间。相反，充电电流按下式不断地下降（第5.3节）

$$i_c = 0.00567C_i(E_z - E)m^{2/3}t^{-1/3} \tag{5.8.2}$$

图5.8.1表明了这一对比。很明显，我们可以在汞滴刚要落下瞬间采集电流，以使法拉第电流对充电电流的比率，也即灵敏度达到最佳化。

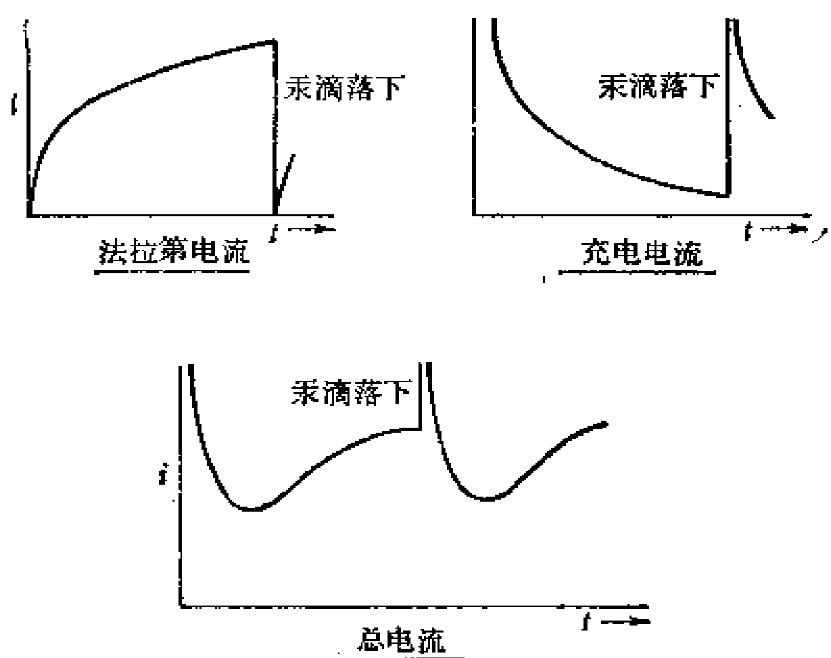


图 5.8.1 DME上电容电流和法拉第电流的叠加

断续极谱确切地体现了这种方案，它的详细叙述见图5.8.2。在汞滴生成后的一个固定时间 τ，用电子仪器采集电流，该采样向记录仪提供一个恒定的读数，直到下一个汞滴的采样时间才会变化。恒电势仪在所有时间内都起作用，电势随时间呈线性变化或呈小阶跃变化，如同在常规极谱中一样。因此，实验记录的是采样电流相对于电势，也即相对时间的图形。图5.8.3 *b* 表明了在 0.01*M* HCl中 $10^{-5}M\,Cd^{2+}$ 的例子。通常，在电流采样之后，用机械办法敲掉每一汞滴，这样汞滴落下时间控制在某一定值。这一措施使整个电势范围内滴落时间是相等的，施加在敲落锤(通常是一个与DME连接的螺线管)上的脉冲可以作为测量相邻采样间隔 τ 和相邻汞滴寿命的方便的时间标志。图5.8.4是实验装置的图示。

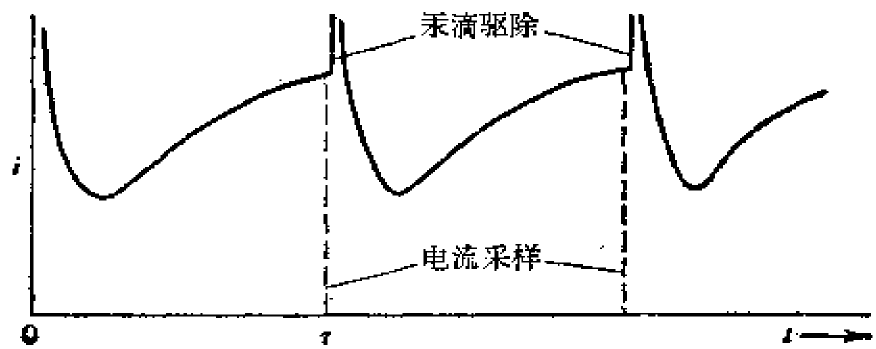


图 5.8.2 断续极谱的采样示意图

由于恒电势仪始终在工作着，并且电势程序与常规极谱中所用的相同，因此，流过电极的实际电流与控制滴落时间的常规实验中所观测到的一样，区别在于记录仪给出的仅仅是与采样电流成比例的讯号。根据采样电流中的法拉第分量必然是

$$i_d(\tau)=708nD_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}\tau^{1/6} \tag{5.8.3}$$

而充电分量始终是

$$i_c(\tau)=0.00567C_i(E_z-E)m^{2/3}\tau^{-1/3} \tag{5.8.4}$$

与此最佳化的法拉第电流对充电电流比值同等重要的是，断续方法从所记录的极谱图中，消除了每一个汞滴落下时所呈现的非法

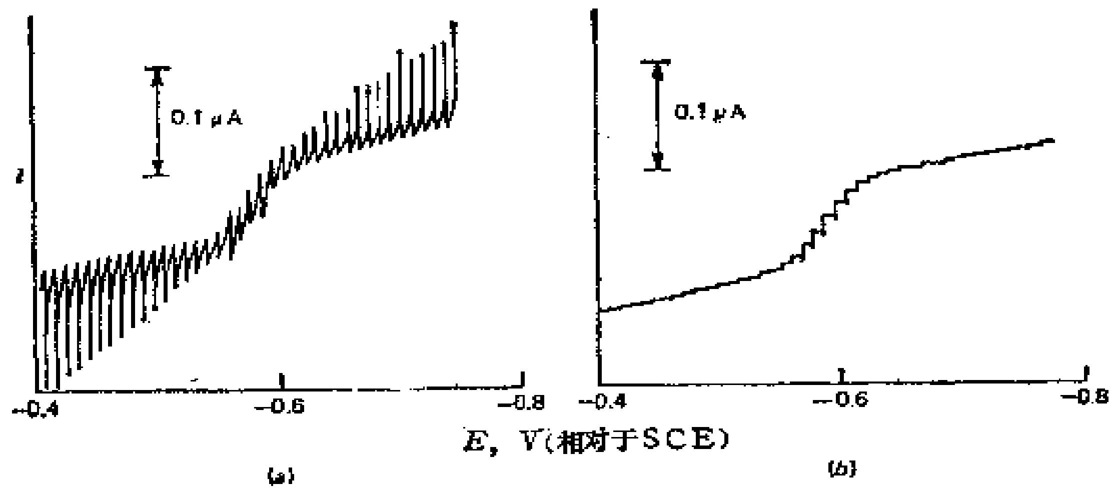


图 5.8.3 在0.01M HCl中$10^{-3}M$ Cd^{2+}的极谱图（a）常规直流型。（b）断续型

拉第尖峰。这些尖峰实际上表示了一种噪声的程度，此类噪声干扰了常规极谱中低浓度溶质的法拉第电流的定量测量。图5.8.3十分清楚地表明了这一点。此种方法的改进使检测极限接近于$10^{-6}M$，它比常规极谱略有改善。然而应注意，断续测量就是常规极谱电流的采样电流形式，因此，所有关于波形的结论，以及对极大电流常规测量发展的所有特征都适用于断续技术。

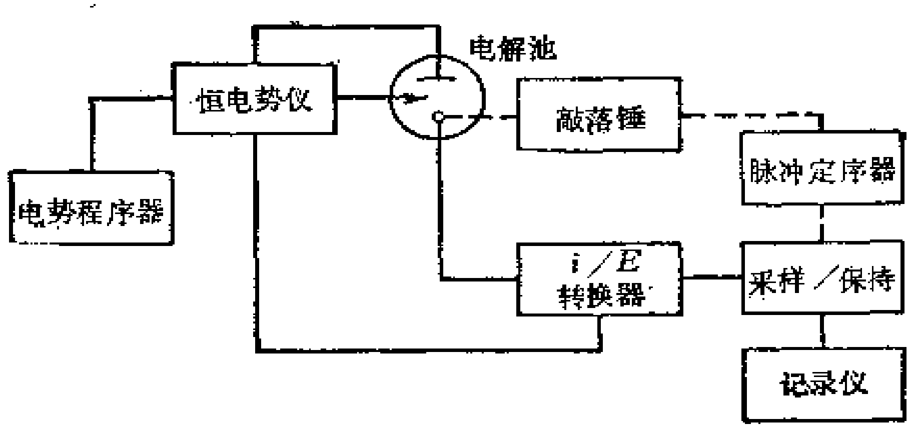


图 5.8.4 断续极谱的实验装置示意图

5.8.2 常规脉冲极谱[9,55~58]

由于断续测量实际上记录的仅仅是汞滴寿命后期一个很小时间内的电流，所有在采样时间之前流过的法拉第电流都是没有用处的。事实上，这相当有损于灵敏度，因为它使电极附近的被测物质发生贫化，必然会减少在实际测量时间到表面的流量。常规脉冲极谱用阻滞测量周期之前的电解的办法来消除这一影响。图 5.8.5 就是为达到此目的所用方法的一个略图。

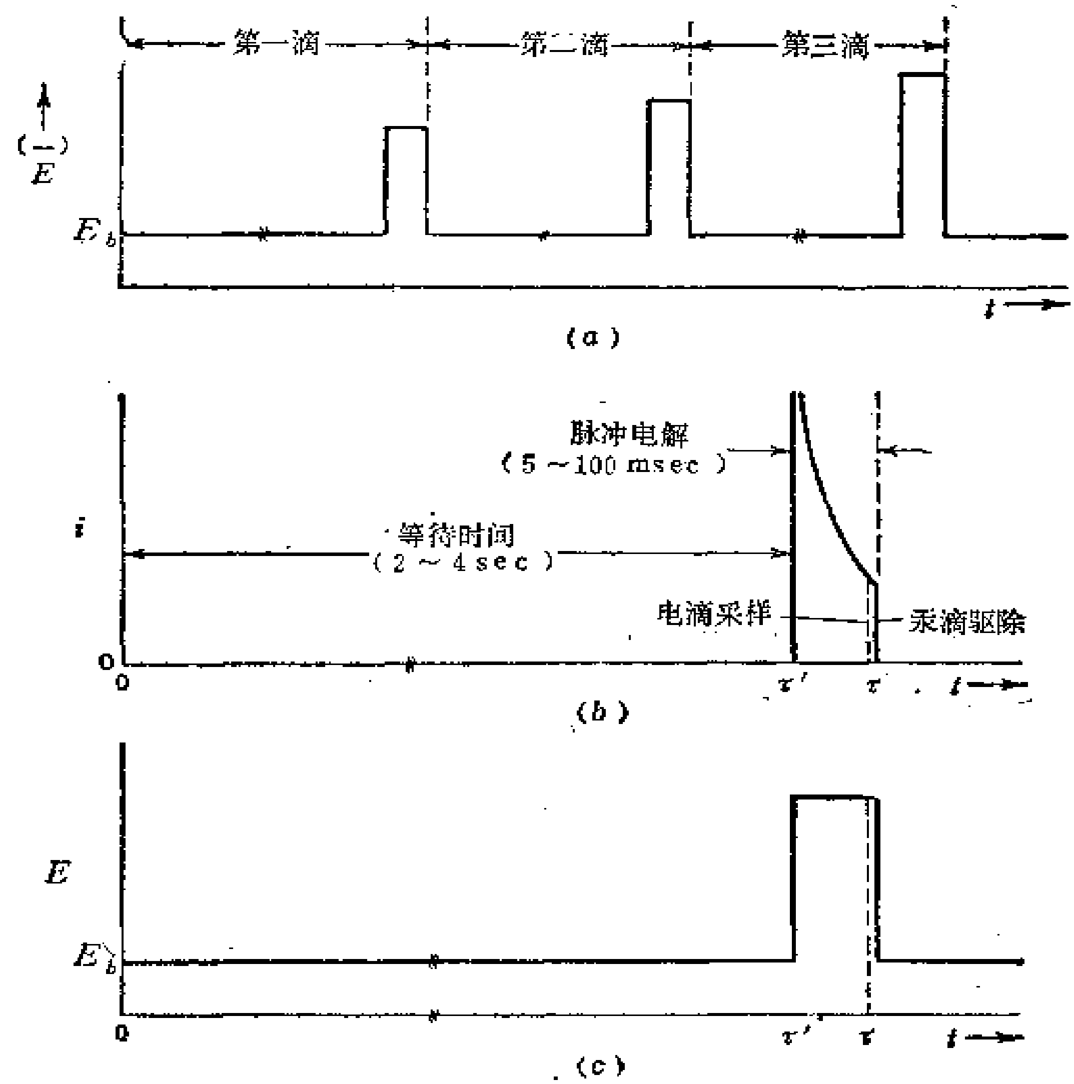


图 5.8.5 常规脉冲极谱的采样示意图。(a)电势程序。(b)和(c)在单个汞滴寿命过程中的电流和电势

DME 每个汞滴寿命的大部分时间需要维持在电解可以忽略的基底电势E_b下。在汞滴生成后等待一定时间τ'，电势才突然改变到E值，持续大约50msec时间。电势脉冲以返回到基底电势E_b作为终结。在接近脉冲末端的时间τ进行电流采样，一个与采样值成比例的讯号以恒定输出送至记录装置直到下一次滴汞寿命的采样后才改变。在脉冲刚完以后汞滴被敲掉，这样的整个循环逐个的滴汞周而复始地进行着，而每循环一次，阶跃电势增加几毫伏。输出是采样电流相对阶跃电势E的图，它有着图5.8.6 a 所示的形式。设备方框图如图5.8.7所示。

首先由巴尔克（Barker）和加德纳（Gardner）[55]完成的这一实验正好就是第5.1，5.2，5.4和5.5节所叙述模型上的采样电流伏安法的精确测量。由于等待时间中的电解可以忽略，溶液中浓度分布的初始均匀特性一直维持到脉冲施加之时。虽然电极是近似球形的，但在实际电解的短时间内它的作用与平板表面一样（第5.2.2节），因此，平阶部分的采样法拉第电流是

$$i_d=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}(\tau-\tau')^{1/2}} \tag{5.8.5}$$

式中（$\tau-\tau'$）是从脉冲上升开始测定的时间。

在将此电流与断续实验中测出的值相比较时，可回忆一下第5.3.1节，将（5.8.3）式重新写成下式：

$$(i_d)_{\text{tast}}=\frac{nFA(7/3)^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} \tag{5.8.6}$$

因此，对于两种方法电流采样时间都等于τ的实验[56]，

$$\frac{(i_d)_{\text{pulse}}}{(i_d)_{\text{tast}}}=\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2}\left(\frac{\tau}{\tau-\tau'}\right)^{1/2} \tag{5.8.7}$$

对$\tau=4$sec和$(\tau-\tau')=50$msec的典型值，该比值大约是6，因此所期望的法拉第电流的增加是显著的。图5.8.6是$10^{-5}M\ Cd^{2+}$在0.01M HCl 溶液中的常规脉冲极谱和断续极谱所得到的结果的比较。很明显，用脉冲方法得到了较大的采样电流。

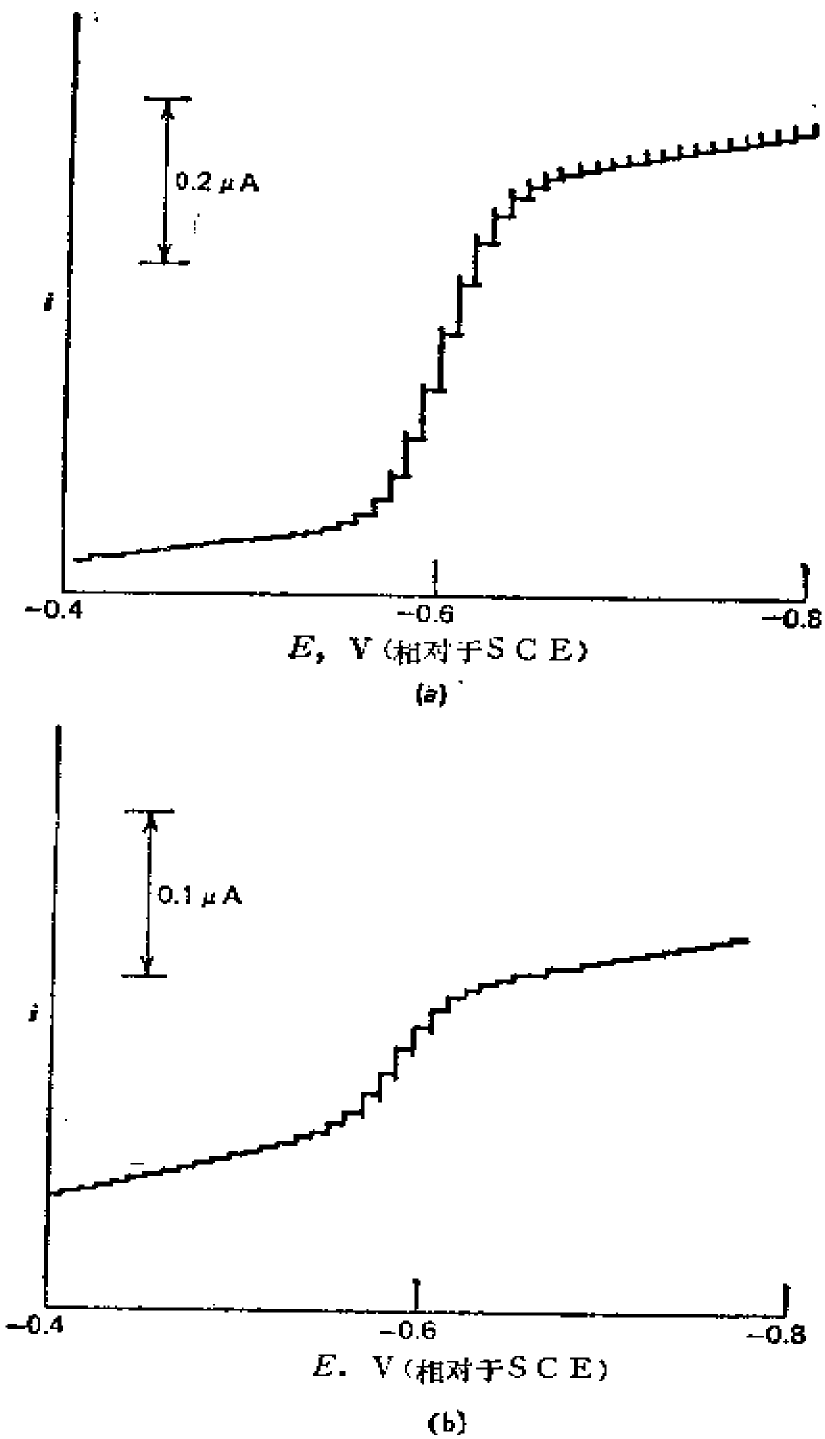


图 5.8.6 在0.01M HCl中$10^{-5}M$ Cd^{2+}的极谱图。（a）常规脉冲型。（b）断续型

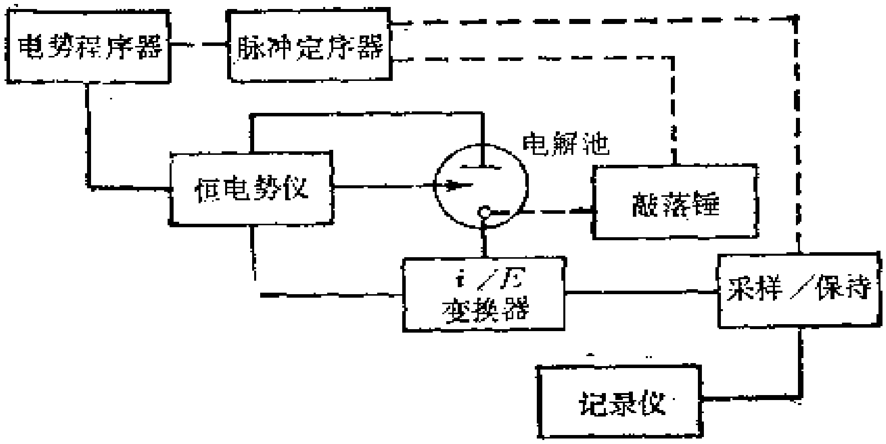


图 5.8.7 常规脉冲极谱的实验装置示意图

在常规脉冲极谱的测量时间内，由于dE/dt实际上是零，充电电流对采样总电流的贡献，几乎全部来自于电势恒定在E的条件下电极面积的不断扩张。因此，假如两种测量的τ和m相同，在同样电势下充电电流的贡献与断续测量中是相同的。方程式5.8.4定量地表示了非法拉第分量。现在就清楚了，脉冲极谱完全保留了断续极谱中通过压低充电电流所达到的对灵敏度的改进。此外，脉冲方法通过增加法拉第电流又使已提高的灵敏度再度提高，比较一下断续极谱或常规极谱所观察到的灵敏度就会看到这一点。灵敏度的限度通常在10^{-6}和$10^{-7}M$之间[56-58]。

近年来，常规脉冲极谱作为分析手段被广泛地用于测量低浓度的重金属和有机物，尤其是在环境试样测量中[9,57,58]。第5.8.4节特别论述了它在实际分析中的应用。

由于常规脉冲极谱法通常被视为一种分析（而不是判断）的手段，波的形状一般不用详细地探讨。尽管如此，分析的理论肯定还是有的，因为我们已经指出了该方法实质上就是采样电流伏安法。当然，~50msec的特征时标要比常规极谱~3sec的时标短。因此，一个化学体系可能在常规极谱实验中呈现可逆行为，而在常规脉冲型式中却成了准可逆或不可逆。许多有中等迟缓电极动力学的体系，就是这种行为。还要提及，相反的行为也可能看到。如果一个

体系呈现快速电极动力学，但是其电极反应的产物在1sec的时标上分解，那么常规脉冲实验将表现出可逆性，因为在此测量过程中只有很少的产物分解，而常规极谱所显示的是一种歪曲情况，也就是显示电荷传递之后的均相反应的特征（见第十一章)。

5.8.3 示差脉冲极谱[9,55~58]

用图5.8.8和5.8.9所示的小幅度脉冲示意图可优于常规脉冲极谱的灵敏度。该方法与常规脉冲极谱有相似之处，但是有几点主要的差别：（a）在大部分汞滴寿命中施加的基底电势对于每一滴都不一样，而是以小增量不断地变化着。（b）脉冲高度仅仅是10～100mV，并相对于基底电势来说保持在一恒定值。（c）每个汞滴寿命中进行两次电流采样，其中之一在时间τ'，即脉冲前的瞬间，第二次采样在时间τ，即脉冲之后汞滴刚要敲掉之前。（d）实验记录的是电流差$i(\tau)-i(\tau')$相对于基底电势的图。很明显，方法的名称就是取自这一示差电流测量。脉冲宽度（~50msec）和等待

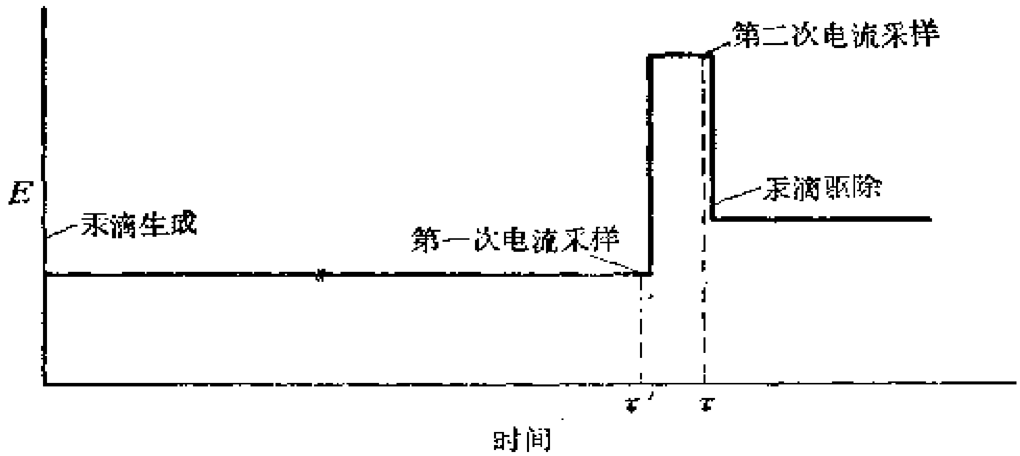


图 5.8.9 示差脉冲极谱实验的单个滴汞过程

应该注意，示差测量得出的是峰值输出，而不是我们习惯的波样响应。这种情况的根本原因是容易定性理解的。实验的初期，当基底电势比Cd^{2+}的 $E^{0'}$ 正的多时，在脉冲前的时间内没有法拉第电流流过，脉冲中的电势变化对法拉第过程的加速也很小。因此，$i(\tau)-i(\tau')$实际上是零，至少对于法拉第分量是这样。在实验的后期，当基底电势处于扩散极限电流范围时，在等待期间Cd^{2+}以最大可能的速度还原。脉冲不能进一步增加速度，因此差值$i(\tau)-i(\tau')$仍很小。只有在 $E^{0'}$ 的区域（对于这一可逆体系）可观测到一个明显的法拉第电流差。此处的基底电势使Cd^{2+}在等待期间以某个小于最大值的速度还原，因为表面浓度 $C_O(0,t)$ 不是零。施加脉冲使 $C_O(0,t)$ 更低，因此，流到表面的O的流量和法拉第电流二者都增加了。只有在小电势差可以造成相当大的电流差别的电势区，示差脉冲技术才呈现出响应。

响应函数的形状和峰的高度，可以用简单的方式定量地处理。应当注意，在每一汞滴寿命中实际上包括了一个双阶跃实验。从 $t=0$时汞滴生成直到 $t=\tau'$时脉冲的施加，基底电势E都起作用。在稍后的时间，电势是 $E+\Delta E$，ΔE 为脉冲高度。每一汞滴均在溶液本体组成中生成，而电解通常是在τ'之前的时间中进行，脉冲工作在它产生的浓度分布下。这种情况与第 5.7 节讨论的相类似，它

可以用在那里所提到的那些技术来处理。虽然如此，我们还是不用那种办法，因为处理扩张的球是烦琐的，并且由于问题的过于简化使人感到模糊不清。

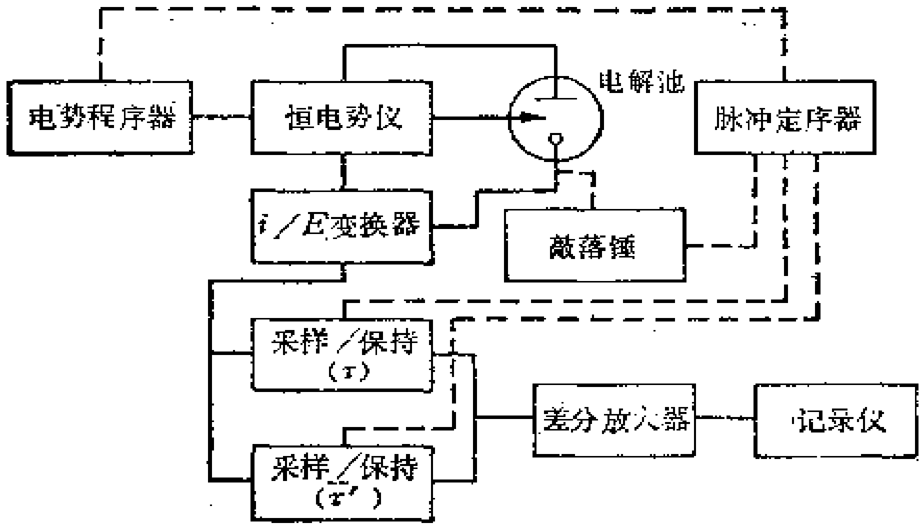
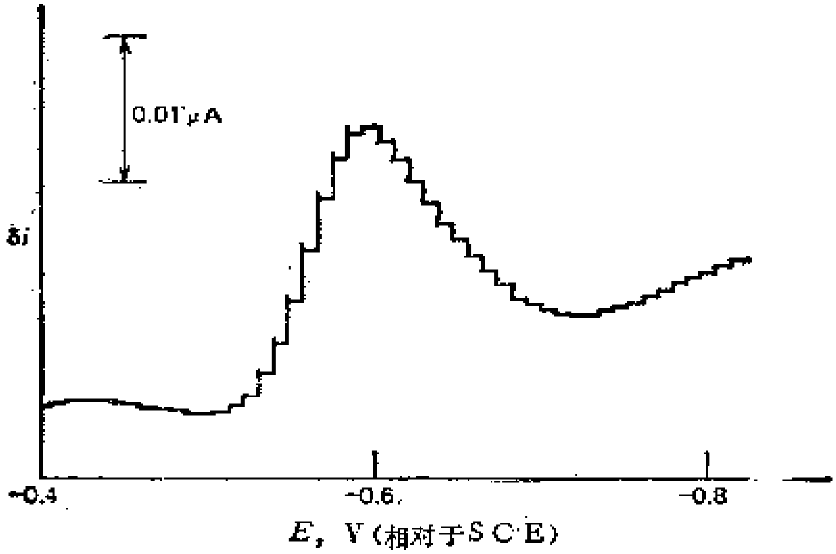


图 5.8.10　示差脉冲极谱的实验装置示意图

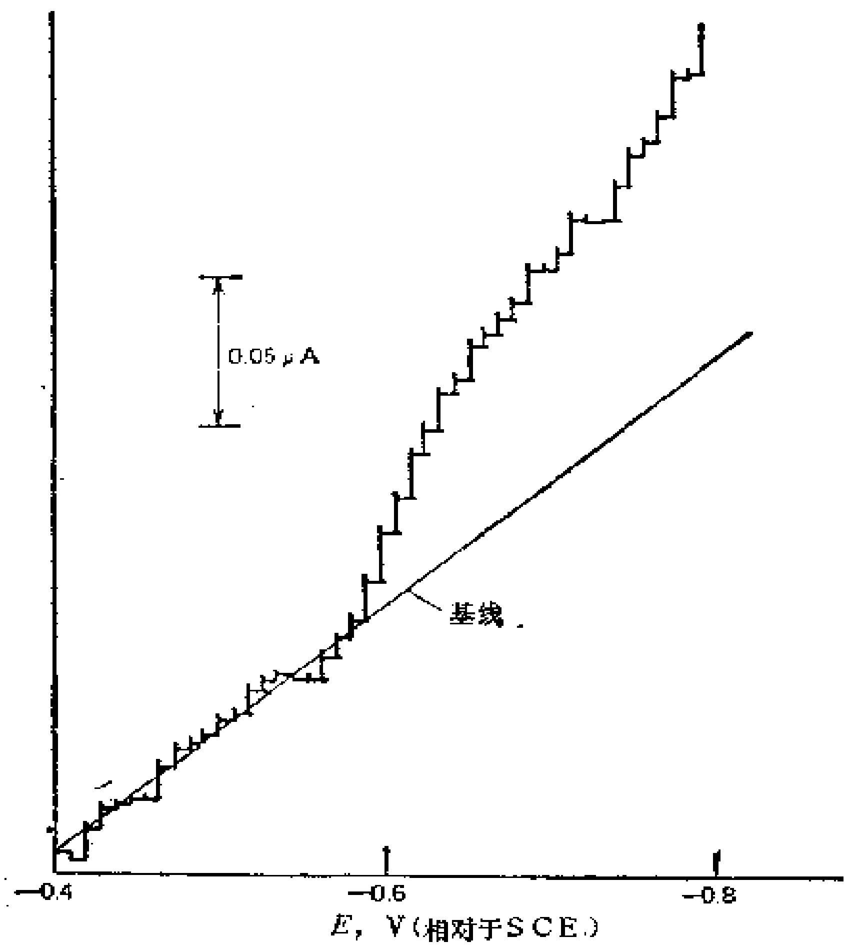
让我们从记录以下情况，即预电解的时间 τ' 比脉冲持续时间 $\tau-\tau'$ 大约长60倍开始。这样，预电解可建立一个很厚的扩散层，而脉冲可能改变它的只是一小部分。实际上，整个的实验可以近似地认为虽然脉冲是在开始时存在的实际有限浓度分布下进行，但是就象在本体浓度等于$C_O(0, t)$ 和$C_R(0, t)$ 的半无限均相溶液中进行一样，而$C_O(0, t)$和$C_R(0, t)$的值由电势E决定。预电解的作用是建立"表观本体浓度"，扫描时在汞滴逐滴进行中，它由纯O变成纯R（或相反）。对于一个给定的汞滴，示差法拉第电流就是电势由E阶跃到$E+\Delta E$之后，在时间$\tau-\tau'$可能流过的电流。

现在让我们把讨论限制在一个R最初不存在的能斯特体系。根据第 5.4 节得到的结果表明，在电势E下预电解过程中的表面浓度是

$$C_O(0,t)=C_O^*\left(\frac{\xi\theta}{1+\xi\theta}\right) \qquad (5.8.8)$$



(a)



(b)

图 5.8.11 在0.01 MHCl中 $10^{-6}M$ Cd^{2+}的极谱图。
(a) 示差脉冲型式, $\Delta E=-50mV$, (b)常规脉冲型式

$$C_R(0,t)=C_O^*\left(\frac{\xi}{1+\xi\theta}\right) \quad (5.8.9)$$

式中$\theta=\exp[(nF/RT)(E-E^{0'})]$。我们把这些值认为是脉冲的表观本体浓度 $(C_O^*)_{app}$和 $(C_R^*)_{app}$。由于体系是能斯特型的，E就是平衡电势。现在问题已简化成，在本体浓度为$(C_O^*)_{app}$和 $(C_R^*)_{app}$的均相介质中，求出由平衡电势阶跃到 $E+\Delta E$ 之后，所流过的法拉第电流。

通过第5.4节的办法（也见习题5.10）可知，电流可直接求出为

$$i=\frac{nFAD_O^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\cdot\frac{[(C_O^*)_{app}-\theta'(C_R^*)_{app}]}{(1+\xi\theta')} \quad (5.8.10)$$

式中$\theta'=\exp[(nF/RT)(E+\Delta E-E_0')]$。将(5.8.8)式和(5.8.9)式代入得

$$i=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\cdot\frac{(\xi\theta-\xi\theta')}{(1+\xi\theta)(1+\xi\theta')} \quad (5.8.11)$$

这里引入参数P_A和σ是方便的[56]。

$$P_A=\xi\exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E+\frac{\Delta E}{2}-E^{0'}\right)\right] \quad (5.8.12)$$

和

$$\sigma=\exp\left(\frac{nF}{RT}\ \frac{\Delta E}{2}\right) \quad (5.8.13)$$

以这种符号表示时，$\xi\theta=P_A/\sigma$和$\xi\theta'=P_A\sigma$，因此

$$i=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[\frac{P_A(1-\sigma^2)}{(\sigma+P_A)(1+P_A\sigma)}\right] \quad (5.8.14)$$

我们把示差法拉第电流$\delta i=i(\tau)-i(\tau')$取作

$$\delta i=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}(\tau-\tau')^{1/2}}\left[\frac{P_A(1-\sigma^2)}{(\sigma+P_A)(1+P_A\sigma)}\right] \quad (5.8.15)$$

括号中的因子说明δi是电势的函数。当E远正于$E^{0'}$时，P_A很大而δi实际上是零。当E比$E^{0'}$负的多时，P_A接近于零，且δi也接近于零。通过求导数$d(\delta i)/dP_A$，很容易看出[56]在$P_A=1$时，δi最大，这表明

$$E_{max}=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2}-\frac{\Delta E}{2}=E_{1/2}-\frac{\Delta E}{2}$$

(5.8.16)

由于ΔE很小，极大电流处的电势接近于极谱半波电势$E_{1/2}$。

于是，波峰的高度是

$$(\delta i)_{max}=\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}(\tau-\tau')^{1/2}}\cdot\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right) \qquad (5.8.17)$$

系数$(1-\sigma)/(1+\sigma)$随着$|\Delta E|$的减小单值下降，并且$\Delta E=0$时它达到零。当ΔE是负值时，δi是正的（或阴极的），反之亦然。在施加大幅度脉冲时，系数的最小值为1。在那种极端情况下，$(\delta i)_{max}$等于在同样时间条件下得到的常规脉冲极谱波顶端上采集的法拉第电流。正如（5.8.5）式所指出的，该电流是$nFAD^{1/2}C_O^*/\pi^{1/2}(\tau-\tau')^{1/2}$。在一般条件下，$\Delta E$不能大到足以实现这一最大可能的$(\delta i)_{max}$。表5.8.1表明了$|\Delta E|$对$(1-\sigma)/(1+\sigma)$的影响，这也是峰高对其极限值的比值。分析，典型的$\Delta E$值是50mV时，在不同的$n$值下，它给出的峰电流是极限值的45～90%。

表 5.8.1 脉冲幅值对峰高的影响①

ΔE, mV	$(1-\sigma)/(1+\sigma)$		
	n=1	n=2	n=3
−10	0.0971	0.193	0.285
−50	0.453	0.750	0.899
−100	0.750	0.960	0.995
−150	0.899	0.995	—
−200	0.960	—	—

① 摘自E. P. Parry and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 37, 1634 (1965).

ΔE不能增加到超过100mV，因为这样会使分辨率降低。当脉冲高度增长较大时，在峰高的1/2处，峰的宽度$W_{1/2}$要增加，这是在较大的基底电势范围内都可以看到的示差行为。$W_{1/2}$与ΔE函数的准确形式十分复杂，并且没有实际用途。然而，值得注意的是，ΔE接近零时为极限宽度。用不复杂的，但是繁琐的代数得出[56]

$$W_{1/2}=3.52RT/nF \qquad (5.8.18)$$

25℃时，$n=1$，2和 3 的极限宽度分别是 90.4，45.2和30.1mV。实际的峰是较宽的，如果脉冲高度可与极限宽度相比，或比极限宽度更大时，尤其如此。

由于示差脉冲极谱测出的法拉第电流决不会大于相应常规脉冲实验求出的法拉第波高，因此，示差方法中灵敏度的增高显然不是由于增加了法拉第响应，而是由于减小了充电电流贡献才得到了改善。由于两次电流采样$i(\tau)$和$i(\tau')$均是在恒电势条件下进行的，充电电流的出现仅仅是由于 DME 上dA/dt不为零造成的。通过（5.3.25）式，我们把这些贡献表示为

$$i_c(\tau)=0.00567C_i(E_z-E-\Delta E)m^{2/3}\tau^{-1/3} \qquad (5.8.19)$$

$$i_c(\tau')=0.00567C_i(E_z-E)m^{2/3}\tau'^{-1/3} \qquad (5.8.20)$$

因此示差电流的贡献是

$$\delta i_c=i_c(\tau)-i_c(\tau')=0.00567C_im^{2/3}\tau^{-1/3}$$

$$\times\left[(E_z-E-\Delta E)-\left(\frac{\tau}{\tau'}\right)^{1/3}(E_z-E)\right] \qquad (5.8.21)$$

在E到$E+\Delta E$范围内C_i认为是常数。对于通常的操作条件，$(\tau/\tau')^{1/3}$非常接近于 1，因此，括号中的因子近似于$-\Delta E$：

$$\delta i_c\simeq-0.00567C_i\Delta Em^{2/3}\tau^{-1/3} \qquad (5.8.22)$$

负向扫描时δi_c为正，反之，正向扫描时δi_c为负。比较（5.8.4）式和（5.8.22）式可以看出，示差脉冲测量的电容贡献与断续和常规脉冲极谱中差一个因子$\Delta E/(E_z-E)$。在极谱工作的大部范围内ΔE比E_z-E小一个数量级或者更多。还要注意，因为C_i在整个电势范围内是常数，所以示差脉冲极谱中电容基底是平的。相反，常规脉冲和断续测量表现出斜的基底。图 5.8.11 表示了这一差别，很明显，求出示差法拉第响应是十分容易的❶。

---

❶ 普林斯顿应用研究有限公司（Princeton Applied Research Corporation）介绍了一种称为静止滴汞电极（SMDE）的自动装置。跟随一个电子讯号，汞滴很快从毛细管流出，然后保持汞滴不变直到另一个电子讯号指令时，敲落锤将它敲掉为止。此装置可作为一个悬汞电极（HMDE）或在重复型式中代替 DME。在后一种作用中，它保留了 DME 所有显著的优点，并且又增添了在测量时间内$dA/dt=0$的特点，使得充电电流对任意阶跃实验没有很大贡献。这一装置很可能将在分析中得到日益广泛的应用。

在示差方法中体现出的一些改进，使得灵敏度往往比常规脉冲极谱提高一个数量级，可以达到低于$10^{-8}M$的检测极限，但是这样做必须密切注意介质的选择。更详细的情况可见第5.8.4节。

我们将不论述示差测量对不可逆体系的应用。我们注意的仅仅是当$|\Delta E|$趋近于零时，任意示差扫描中的响应波形接近于常规脉冲极谱响应的导数。这一事实对于可逆体系是容易证明的（见习题5.17）。因此，可以期望看到一个对于不可逆体系的示差响应，但由于活化过电势，峰将由$E^{0'}$移向远的电势，并且峰的宽度将大于可逆体系，因为不可逆波的上升部分伸展到较大的电势范围。由于上升部分的最大斜率小于相应的可逆体系，$(\delta i)_{max}$将比（5.8.17）式所示的值要小。

示差脉冲实验的时标通常完全与常规脉冲极谱相同，因此，对于一个给定体系在两种方法中经常表现出同等程度的可逆性。然而，由于第5.8.2节所讨论的理由，脉冲方法中可逆性的程度可能与常规极谱不同。

5.8.4　脉冲极谱方法用于分析[9,57,58]

常规脉冲和示差脉冲技术均属直接测定浓度的最灵敏手段，它们在迹量分析中得到非常广泛的应用。当它们可以被应用时，常常要比分子或原子吸收光谱或大部分色谱方法灵敏得多。此外，它们可以提供有关分析物所表现的化学形式的信息。可以确定氧化态，检测络合作用，并且可以描述酸-碱化学。这种信息常常在别的方法中被忽略。脉冲分析的缺点是大部分电分析技术所共有的。对很复杂体系的分辨是困难的，并且分析时间可能相当长，特别是在需要除氧的情况下分析所需时间就更长。

脉冲测量是足够灵敏的，因此我们必须特别注意溶剂和支持电解质中杂质的含量。通过把支持电解质浓度由通常的0.1～1M降低到0.01M甚至0.001M，可以降低由它引起的污染。当先不考虑化学理由时，例如在络合物作用或pH测定中的支持电解质的作用，下限是由可以允许的最大电解池电阻所确定。在大多数分析中，采

用水介质使样品的化学制备既方便又适宜；然而，其它的溶剂可以提供优良的工作范围，对于新的应用可能是有价值的。在这方面应当注意，用示差脉冲极谱作迹量分析时，任何介质的工作范围都要比常规极谱窄得多，其简单的理由是，残余法拉第基底在不太大的电势时变得十分高。这一点在图5.8.12的数据中是很清楚的。

浓度可以通过外标准比较，标准添加或内标准技术进行测定。由于浓度低，细微的干扰常常对分析都会起作用，看来标准添加是此情况中可以选择的方法。

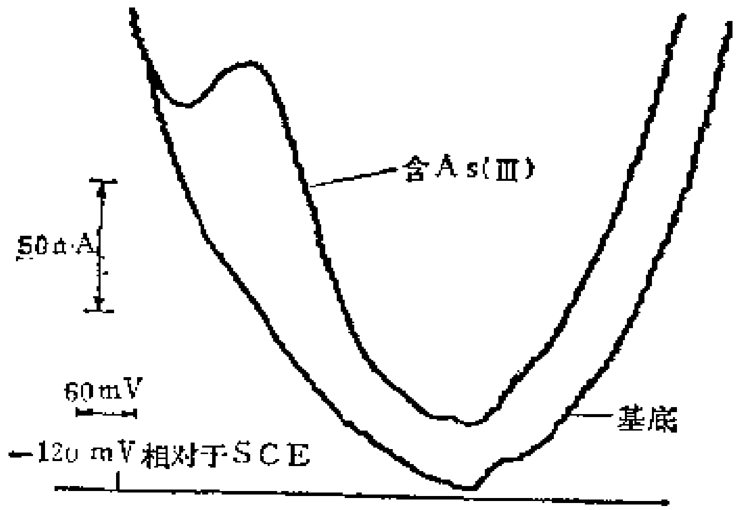


图 5.8.12　在含有0.001%三硝基甲苯X-100的$1M$ HCl中$4.84\times10^{-7}M$ As（Ⅲ）的示差脉冲极谱图。$t_{max}=2sec$，$\Delta E=-100mV$。〔自J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Amer. Lab*, 4(7),8(1972).〕

在某些情况下，脉冲技术对试样组成可能产生偏见。要注意，常规脉冲极谱分析的基本假设是工作电极附近的溶液组成在每一次脉冲开始时都与本体中的组成相同。只有在τ'前的等待期间中工作电极上所发生的电解可以忽略时这一假设才能成立。因此，基底电势必须是平衡值本身或者是电极呈现IPE行为的范围内[59]。否则，电解会改变脉冲开始前电极附近溶液的组成。

图5.8.13是在$0.1M$ HCl中$1mM$ Fe^{3+}和$10^{-4}M$ Cd^{2+}的常规和

脉冲极谱图。由于 Fe^{3+}/Fe^{2+}的 $E^{0'}$比DME 的阳极极限正，因此没有看到这一偶的波，而代之以记录的是从工作范围正端起Fe^{3+}的扩散控制还原电流。在常规极谱图中(图5.8.13 *a*)，Fe^{3+}的极限电流大约比Cd^{2+}大五倍，这与由浓度比以及 *n* 值所预期的值相同。这一响应与E_b是 − 0.2V（相对SCE）的常规脉冲实验（图5.8.13 *b*）明显不同。Fe^{3+}的极限电流实际上小于Cd^{2+}的，这是由于在基底电势下电解使脉冲之前扩散层中Fe^{3+}贫化，因而有可能精确测量它。由于Cd^{2+}的波高不受影响，如果只需要了解浓度比 $C^*_{Fe^{3+}}/C^*_{Cd^{2+}}$的精确

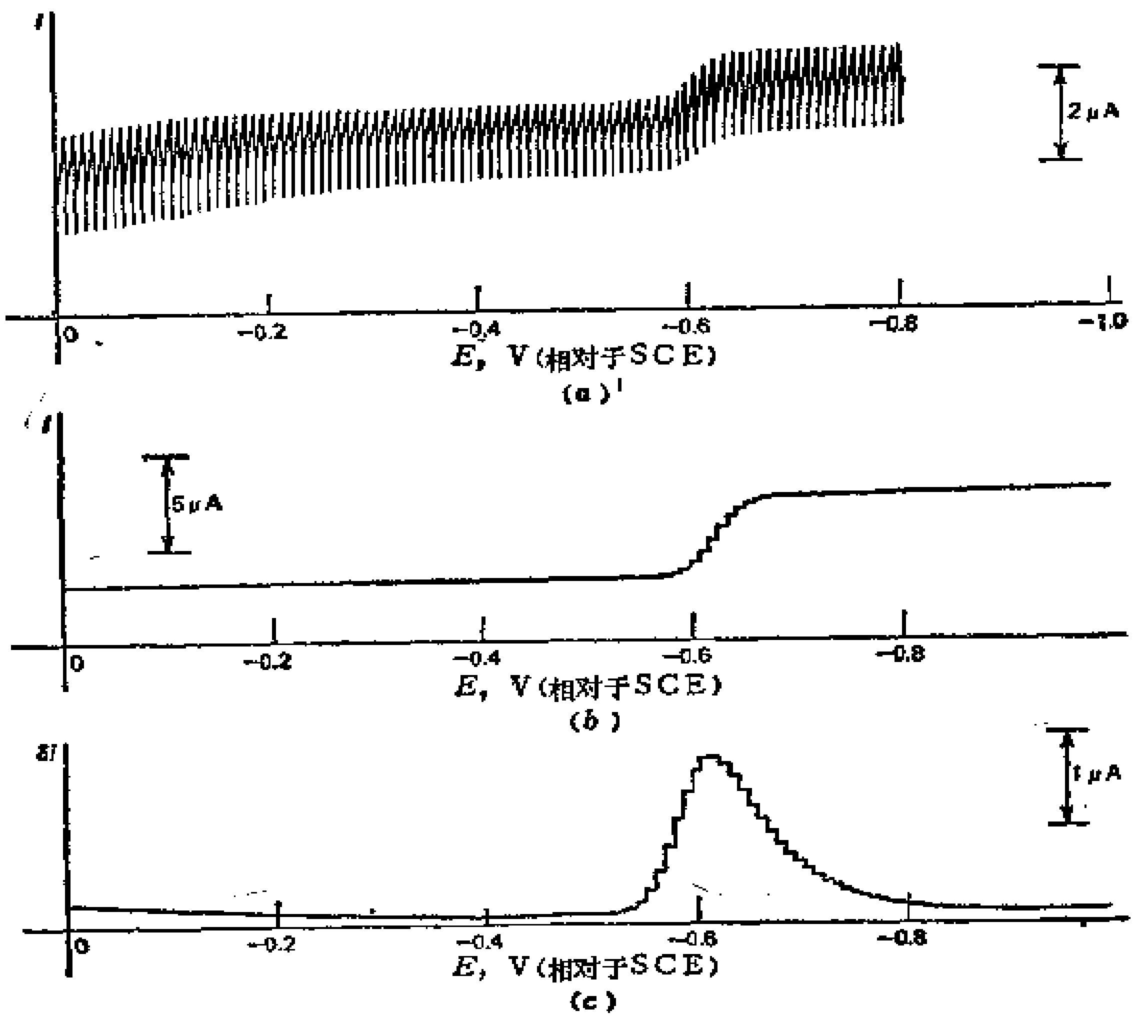


图 5.8.13 在0.1*M*HCl中$10^{-3}M Fe^{3+}$和$10^{-4}M Cd^{2+}$的极谱图（*a*）常规直流型式。（*b*）常规脉冲型式，$E_b = -0.2V$（相对SCE）。（*c*）示差脉冲型式，$\Delta E = -50mV$

图象时，对这一效应是应当小心的。实际上它可以用于抑制波的干扰物的响应。

对于这种情况，示差脉冲极谱也会得到一个如图5.8.13 *c* 所示的含糊的结果。看到的只是Cd^{2+}的还原峰，主要原因是图形只覆盖了比Fe^{3+}波形更负的电势。我们又一次注意到，示差脉冲极谱图近似于常规脉冲记录的导数。因此，除非常规脉冲呈现明显的波形，否则示差脉冲极谱将不会看到清楚的峰。

除了这类问题之外，示差脉冲方法特别适合于多组分体系的分析，因为它的输出幅度常常允许沿共同的基线把独立的组分讯号分开。图5.8.14表明了这一点。由此图还应注意，这一方法可用于大大超出重金属物质以外的其它组分的多种分析中。

虽然脉冲技术是专门为DME发展的，但它们也可以使用其它类型的电极。作为重要的例子，我们可以引证在悬汞滴上或旋转基底上的薄汞膜的示差脉冲阴极溶出。详细叙述请看第10.8节。要求

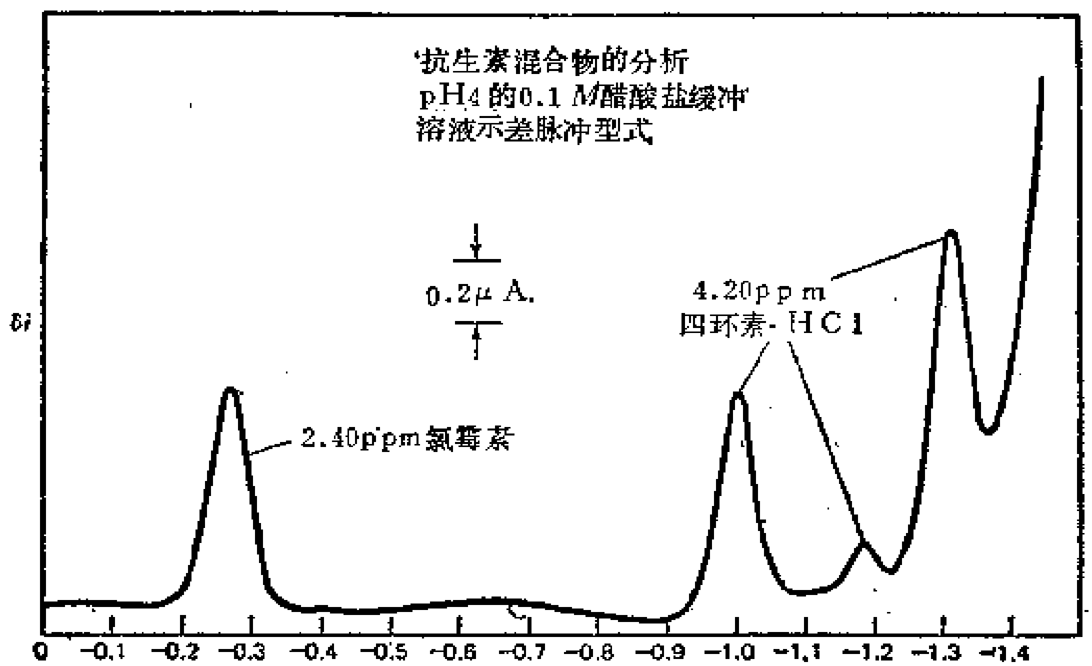


图 5.8.14 四环素和氯霉素混合物的示差脉冲极谱图，$\Delta E = -25mV$〔引自Application Note AN-111, EG&G Princeton Applied Research, Princeton, N.J.〕

有效地利用每一个脉冲之间的时刻消除前一个脉冲的电解效果，这使静止电极的应用受到了限制。在一个可逆体系中，在等待时间进行反向脉冲电解可能完全达到这一要求，但是，若没有可逆性，就会看到累计贫化效应，这种效应可能严重地歪曲伏安法的结果[59]。

5.9 计时电量法

到现在为止，这一章讨论的只是由电势阶跃激励的电流-时间暂态，或对这些曲线采样构成的伏安图。另外一种很有用的方式是所记录的电化学响应是电流的积分，即得到的是通过的电量对时间的函数$Q(t)$。此计时电量型式是由安森（Anson）和他的同事[60]提出的，并且被广泛地用于取代计时电流法，因为它具有重要的实验上的优点：（a）所测量的讯号常常随时间而增长，因此暂态的后部是实验上最易得到的，而且是受非理想电势上升歪曲最少的，比起前部的结果具有更好的信号-噪声比。这一点对于计时电流法正好相反。（b）积分的作用消除了电流暂态中的随机噪声，因此，计时电量法的结果固有地较为清晰。（c）双层充电和吸附物质的电极反应对$Q(t)$的贡献可以和电反应物扩散区别开来。电流暂态中各分量的类似区分一般是不可行的。计时电量法的后一个优点对于表面过程的研究是特别有价值的。

5.9.1 大幅度电势阶跃[60]

最简单的计时电量实验与5.2.1节所讨论的柯泰尔情况相同。开始是在物质O的静止均相溶液中，平板工作电极维持在没有什么电解发生的某一电势E_i。在$t=0$时，电势移至足够负的E_f值，迫使达到扩散极限电流。柯泰尔方程式（5.2.11）叙述的是计时电流法的响应，它从$t=0$的积分给出扩散反应物还原时所通过的累计电量：

$$Q_d=\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \tag{5.9.1}$$

正如图5.9.1中所示，Q_d随时间上升，其值对$t^{1/2}$的图是一直线。给

定了C_O^*和A，该图的斜率可用于求出D_O。

方程式5.9.1表明$t=0$时电量中扩散分量是零，此外，总电量Q对$t^{1/2}$的图一般不通过原点，因为出现了由于双层充电和在E_i下可以吸附的某些O分子的电还原所引起的一些附加的分量。用在这些过程的电量很快地耗掉而扩散分量则是缓慢地积累，因此它们可以通过两个加和项计算：

$$Q=\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}}+Q_{dl}+nFA\Gamma_O \qquad (5.9.2)$$

式中Q_{dl}是电容电量，而$nFA\Gamma_O$表示吸附的O的量$\Gamma_O$mol/cm²还原所给出的法拉第分量。

因此Q对$t^{1/2}$图的截距是$Q_{dl}+nFA\Gamma_O$。若欲求出表面过剩Γ_O，把这两个界面的分量分开是很有意义的。然而，可靠地做到这一点通常需要另外的一些实验，例如下一节中所叙述的一些实验。$nFA\Gamma_O$的近似值，可以用含O溶液中得到的$Q-t^{1/2}$图的截距和在只有支持

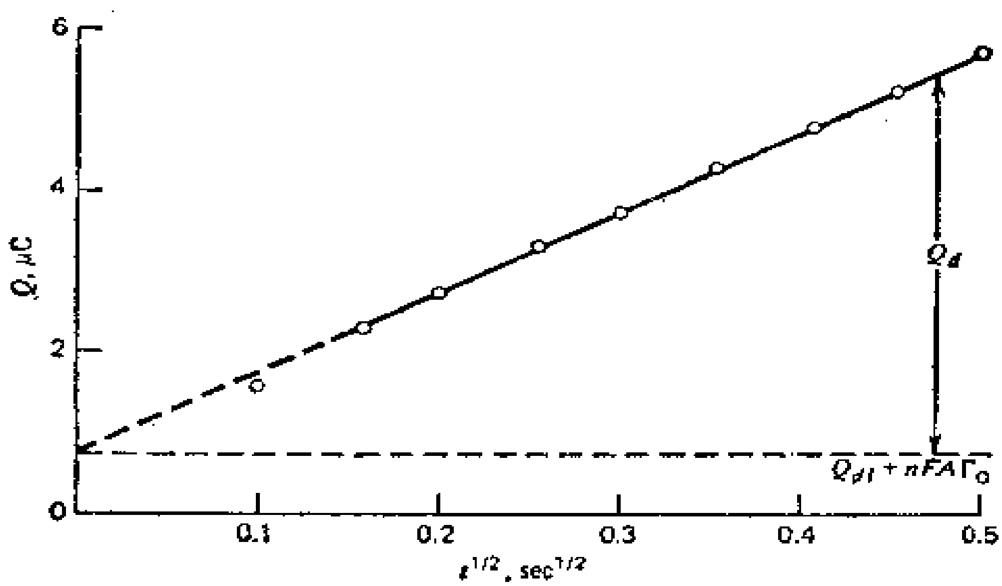


图 5.9.1 平板铂圆盘上计时电量法响应的直线图。体系是含0.1M氟硼酸四正丁基铵的苄腈中的0.95mM1,4-二氰基苯(DCB)。初始电势：0.0V（相对Pt QRE)。阶跃电势：−1.892V（相对Pt QRE)。T=25°，A=0.018cm²，DCB+e⇌$DCB^{\overline{\cdot}}$的$E^{0\prime}$是−1.63V（相对QRE)。实际的计时电量图是图5.9.2中相应于t<250msec的部分

电解质时的同样实验中所通过的“瞬时”电量进行比较而得到。后一个量是基底溶液的 Q_{dl}，它可以近似于完整体系的 Q_{dl}。然而应注意，如果有O吸附，这两个电容分量是不相同的，因为吸附影响界面电容（见第十二章）。

5.9.2 扩散控制下的反向实验[60~62]

计时电量反向实验几乎总是将阶跃幅值设计的足够大，以保证任何电反应物以最大速度扩散到电极。正如上面刚刚叙述过的那样开始做一个典型的实验。在 $t=0$时，电势由E_i移至E_f，此时O在扩散控制条件下还原。此电势强制于一个固定时期 τ，然后电极再回到R能以极限速度重新转变为O的电势E_i。这一安排是第5.7.1节讨论的一般反向实验的一个特殊情况，我们已得到 $t>\tau$ 时的计时电流响应是

$$i_r=\frac{-nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}}\left[\frac{1}{(t-\tau)^{1/2}}-\frac{1}{t^{1/2}}\right] \quad (5.9.3)$$

在τ以前，实验完全与前面的处理相同，因此，τ以后用于扩散分量的累计电量是

$$Q_d(t>\tau)=\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^*\tau^{1/2}}{\pi^{1/2}}+\int_\tau^t i_r dt \quad (5.9.4)$$

或

$$Q_d(t>\tau)=\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}}[t^{1/2}-(t-\tau)^{1/2}] \quad (5.9.5)$$

此函数随 t 的增加而下降，这是由于第二个阶跃正好去除了正向阶跃引入的电量。整个实验记录类似于图5.9.2的曲线，并且可期望得到$Q(t>\tau)$对$[t^{1/2}-(t-\tau)^{1/2}]$的直线图。因为电势的净变化是零，所以$Q(t>\tau)$中没有电容分量。虽然Q_{dl}在正向阶跃上升时而引入，但在反向时它又被除去。

现在，明确地说明一下反向时除去的电量 $Q_r(t>\tau)$，在实验中它是差值$Q(\tau)-Q(t>\tau)$，与图5.9.2所描绘的一样。

$$Q_r(t>\tau)=Q_{dl}+\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}}[\tau^{1/2}+(t-\tau)^{1/2}-t^{1/2}]$$

(5.9.6)

括号中的因子有时用θ来表示。为了简化，我们讨论R不被吸附的情况。Q_r对θ的图应是直线，并且具有其它计时电量图所观察到的斜率值（见图5.9.3)。它的截距是Q_{dl}。

描绘$Q(t<\tau)$对$t^{1/2}$以及$Q_r(t>\tau)$对θ的一对曲线图，对于吸附物质的电极反应的定量研究是十分有用的。在我们已经讨论过的情况中，它们的截距之差简单的就是$nFA\Gamma_O$。这个差值已消去了Q_{dl}，剩下的仅仅是用于吸附物的净法拉第电量，一般为$nFA(\Gamma_O-\Gamma_R)$。为了详细地解释各种可能的情况，请参考原始文献[60~62]（也见第12.5.6节)。

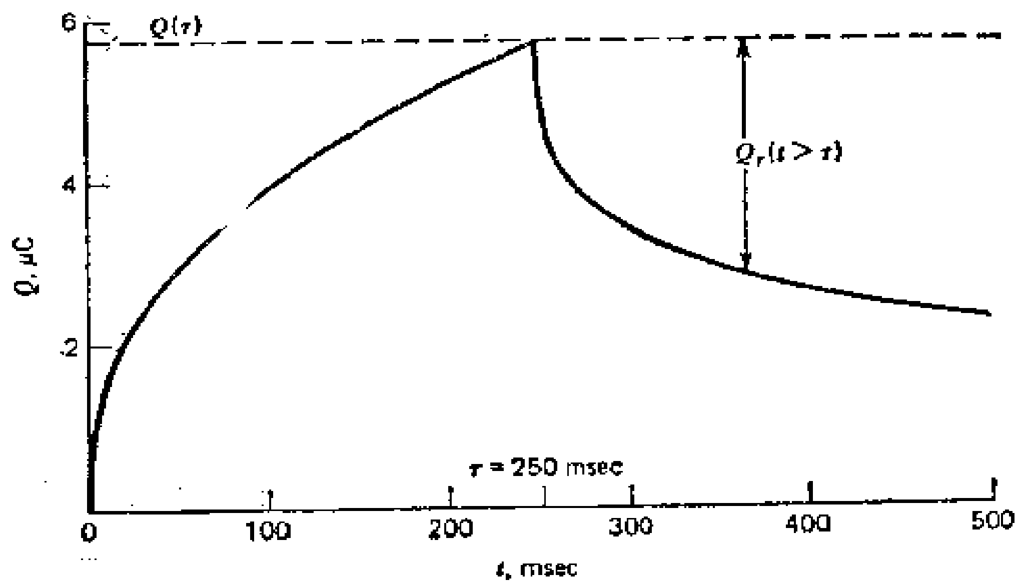


图 5.9.2 图5.9.1体系进行双阶跃实验时的计时电量响应。反向阶跃至0.0V（相对QRE)

我们顺便提一下，(5.9.3)，(5.9.5) 和 (5.9.6) 式都是基于下面的假设，即第二个阶跃开始时的浓度分布正好就是简单的柯泰尔实验应产生的浓度分布。换句话说，我们认为这些分布不受有吸附和脱附作用的扩散物质的加入或去除所干扰。很明显，这一假设严格地说是不能成立的。克里斯蒂 (Christie) 等人在他们的严格

处理中回避了此假设，他们指出了对常规计时电量数据应如何校正这些影响[61]。

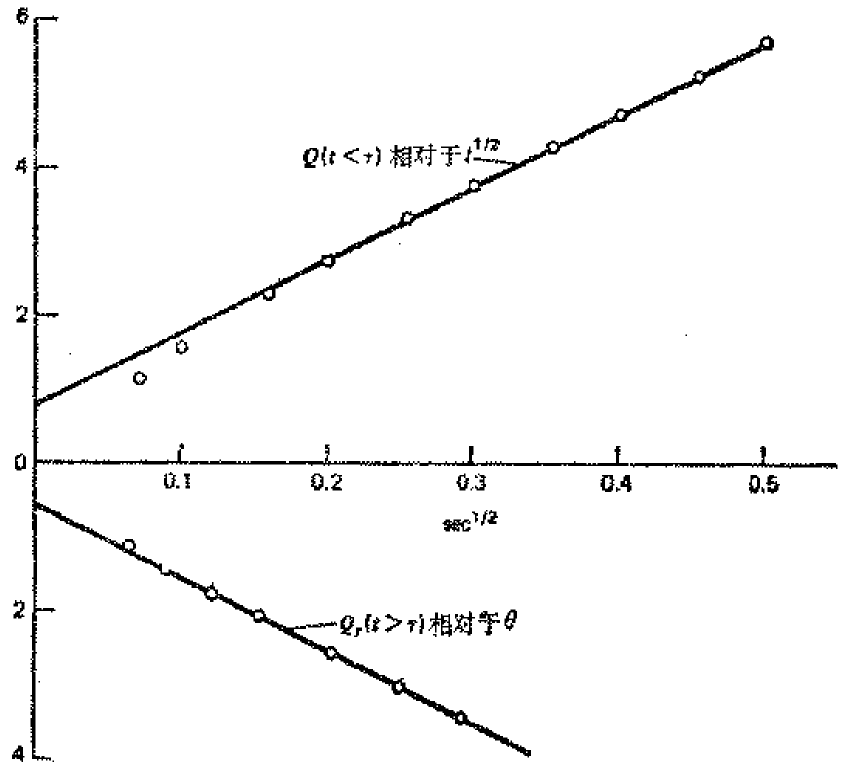


图 5.9.3 图5.9.2所示图形中数据的线性计时电量图。
$Q(t<\tau)$ 对 $t^{1/2}$ 图的斜率为9.89 $\mu C/sec^{1/2}$，截距是0.79μC。
$Q_r(t>\tau)$ 对θ图的斜率为9.45$\mu C/sec^{1/2}$，截距是0.66μC

反向计时电量法对于描述O和R的均相化学也是特别有用的。扩散法拉第分量$Q_d(t)$ 对于液相反应特别灵敏[62,63]，并且它可以象上面叙述的那样从总电量$Q(t)$ 中很方便地分出来。

如果O和R都是稳定的，且不被吸附，那么$Q_d(t)$ 完全由（5.9.1）和（5.9.5）式描述。让我们讨论 $Q_d(t)$ 被正向阶跃中通过的柯泰尔电量 $Q_d(\tau)$ 除的结果。这个电量比率是一个特别简单的形式：

$$\frac{Q_d(t\leq\tau)}{Q_d(\tau)}=\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \qquad (5.9.7)$$

$$\frac{Q_d(t>\tau)}{Q_d(\tau)}=\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}-\left[\left(\frac{t}{\tau}\right)-1\right]^{1/2} \qquad (5.9.8)$$

此式与具体的实验参数n，C_O^*，D_O以及A 无关。对于一个给定的t/τ值，此电量比率甚至与τ无关。以方程式(5.9.7)和(5.9.8)所绘制的图 5.9.4 清楚地描述了稳定体系计时电量响应的基本形状。如果某一实际体系的实验结果不符合此形状函数，那么说明它有化学的干扰。

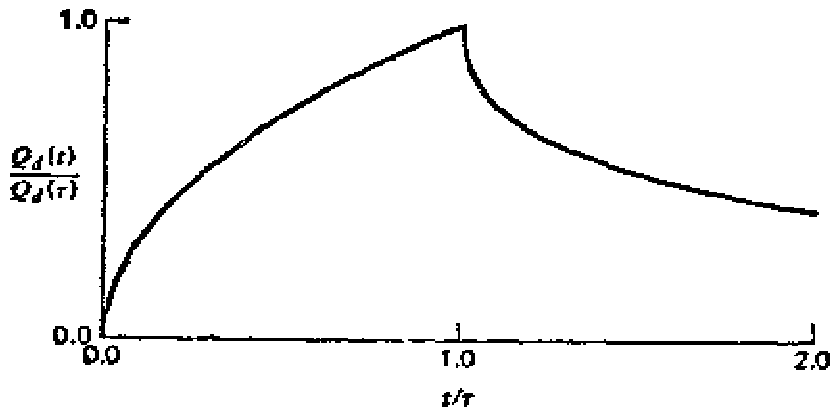


图 5.9.4 一个完全稳定体系O＋$ne\rightleftharpoons$R 承受反向计时电量法时的无因次响应曲线，电解时每一相都处于扩散速度控制下。此图只描述法拉第电量

例如讨论一下R可迅速分解成非电活性的X的能斯特O/R偶。正向阶跃时O在扩散控制速度下还原，服从（5.9.7）式，然而不服从（5.9.8）式，因为物质R不能完全被再氧化。比值$Q_d(t>\tau)/Q_d(\tau)$ 与稳定体系相比下降稍缓，并且在O完全有效地转化为X的极端情况下，根本看不到再氧化。此时对于所有的$t>\tau$，$Q_d(t>\tau)/Q_d(\tau)=1$。

可以观察到各种其它偏离（5.9.7）式和（5.9.8）式的型式。关于判断重要均相反应机理的讨论可见第十一章。

为了快速考查化学稳定性，可简便地求出电量比$Q_d(2\tau)/Q_d(\tau)$，或用另一种方法求出比值$[Q_d(\tau)-Q_d(2\tau)]/Q_d(\tau)$。方程式5.9.8表明，稳态体系的这些比值分别是0.414和0.586。

5.9.3 异相动力学的影响[64,65]

在以前的讨论中，我们探讨的只是电反应物以极限扩散速度到达电极的情况。为达到此条件所需要的极端的电势下，异相速度参数在实验上是得不到的。另一方面，若欲求出这些参数，有用的是得到一个完全或部分受界面电荷传递动力学支配的计时电量响应。为达此目的，在整个实验时间中采用一个不足以实现扩散控制电解的阶跃电势。换句话说，阶跃必须使电势处在应所研究时标的采样电流伏安图的上升部分，并且该时标必须足够短，使得在一个相当长的时间内所流过的电流受电极动力学支配。

通常，实验为$t=0$时，要有一个由不发生电解的初始电势到发生电解的电势E的阶跃。让我们讨论一个特殊情况，物质O初始存在浓度为C_O^*，而物质R最初并不存在。在第5.5.1节中我们得出了准可逆电极动力学的暂态电流，它由（5.5.9）式给出。从$t=0$积分得到计时电量响应：

$$Q(t)=\frac{nFAk_fC_O^*}{H^2}\left[\exp(H^2t)\operatorname{erfc}(Ht^{1/2})+\frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}}-1\right] \tag{5.9.9}$$

式中$H=(k_f/D_O^{1/2})+(k_b/D_R^{1/2})$。$Ht^{1/2}>5$时，括号中的第一项相对其它项可忽略，故（5.9.9）式成为极限形式：

$$Q(t)=nFAk_fC_O^*\left(\frac{2t^{1/2}}{H\pi^{1/2}}-\frac{1}{H^2}\right) \tag{5.9.10}$$

因此，该法拉第电量对$t^{1/2}$图应是直线，并在Q轴上显示出负截距而在$t^{1/2}$轴上为正截距。后者有一个较短的外推，如图5.9.5所示。因此计算是较精确的。令它为$t_i^{1/2}$，我们由下式求出H：

$$H=\frac{\pi^{1/2}}{2t_i^{1/2}} \tag{5.9.11}$$

有了H，则k_f就可以通过直线的斜率$2nFAk_fC_O^*/(H\pi^{1/2})$得到。

注意，当E很负时，H接近$k_f/D_O^{1/2}$，并且其斜率接近柯泰尔斜率$2nFAD_O^{1/2}C_O^*/\pi^{1/2}$。此外，$H$很大，使得各截距都接近原点。这一

极限情况很明显地就是在5.9.1节中处理过的那种情况。

方程式5.9.9和5.9.10没有包括吸附物质或双层充电的贡献。为了准确地应用这一处理，这些项必须被补偿掉或它们与电量的扩散分量比较小到可以忽略。由于补偿很困难，采用此技术的工作者们趋向于使用高浓度的电活性物质，力图降低界面分量[65]。

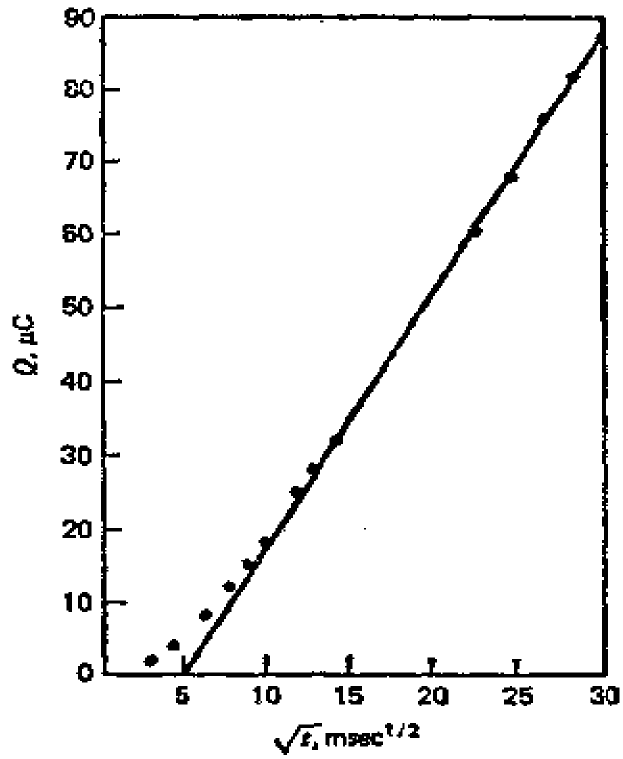


图 5.9.5　在1M Na_2SO_4中 10mM Cd^{2+} 的计时电量响应。工作电极是面积 $A=2.30\times10^{-2}cm^2$ 的 HMDE。初始电势是 −0.470V（相对SCE），阶跃电势是−0.620V。图的斜率为 3.52μC/msec$^{1/2}$，$t_i^{1/2}$=5.1msec$^{1/2}$。〔引自J. H. Christie, G. Lauer, and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem* 7, 60(1964).〕

计时电量法的优点正好是计时电流法的缺点，计算是从较后面的时间域外推得到的。因此，它较容易用于快速反应。实际上，积分的作用保留了表现在最初时间的动力学对电流的限制，使得在整个较后的期间内进行准确的探讨。以精确方式直接观测初期的电流是困难的，因为它以高速度改变，并且受到畸变，例如由于电流监测放大器过载恢复的很慢。

5.10 参考文献

1. F. G. Cottrell, *Z. Physik. Chem.*, **42**, 385 (1902).
2. H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3344 (1939).
3. H. A. Laitinen, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 289 (1942).
4. J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **16**, 256 (1922).

5. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1952, Chap. 17.
6. J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1958, Chap. 11.
7. L. Meites, "Polarographic Techniques," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1958, Chap. 2.
8. J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 44, 411 (1969).
9. A. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry," Marcel Dekker, New York, 1980.
10. J. Koutecky, *Czech. Cas. Fys.*, 2, 50 (1953).
11. J. Koutecky and M. v. Stackelberg in "Progress in Polarography," Vol. 1, P. Zuman and I. M. Kolthoff, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1962.
12. J. J. Lingane and B. A. Loveridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 438 (1950).
13. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954, Chap. 3.
14. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chap. 4.
15. L. Meites, *op. cit.*, Chap. 3.
16. D. Ilkovic, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 6, 498 (1934).
17. D. Ilkovic, *J. Chim. Phys.*, 35, 129 (1938).
18. D. MacGillavry and E. K. Rideal, *Rec. Trav. Chim.*, 56, 1013 (1937).
19. H. Strehlow and M. V. Stackelberg, *Z. Elektrochem.*, 54, 51 (1950).
20. J. M. Markowitz and P. J. Elving, *Chem. Rev.*, 58, 1047 (1958).
21. T. E. Cummings and P. J. Elving, *Anal. Chem.*, 50, 480 (1978).
22. T. E. Cummings and P. J. Elving, *Anal. Chem.*, 50, 1980 (1978).
23. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chap. 10.
24. L. Meites, *op. cit.*, Chap. 6.
25. H. H. Bauer, *Electroanal. Chem.*, 8, 170 (1975).
26. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chap. 18.
27. L. Meites, *op. cit.*, Chaps. 5 and 7.
28. J. J. Lingane, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 588 (1943).
29. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Vol. 2.
30. L. Meites, *op. cit.*, Appendices B and C.
31. L. Meites, Ed., "Handbook of Analytical Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 4-43 to 5-103.
32. A. J. Bard and H. Lund, Eds., "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, New York, 1973–1980.
33. L. Meites and P. Zuman, "Electrochemical Data," Wiley, New York, 1974.
34. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chap. 9.
35. J. Tomeš, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 9, 12, 81, 150 (1937).
36. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chap. 11.
37. L. Meites, *op. cit.*, Chap. 4.
38. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *op. cit.*, Chaps. 12 and 14.
39. L. Meites, *op. cit.*, Chap. 5.
40. P. Delahay, *op. cit.*, Chap. 4.
41. J. Koutecky, *Chem. Listy*, 47, 323 (1953); *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 18, 597 (1953).
42. J. Weber and J. Koutecky, *Ibid.*, 20, 980 (1955).
43. L. Meites and Y. Israel, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 99 (1964).

44. J. Koutecky and J. Čižek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 21, 836 (1956).
45. J. E. B. Randles, *Can. J. Chem.*, 37, 238 (1959).
46. J. E. B. Randles in "Progress in Polarography," I. M. Kolthoff and P. Zuman, Eds., Wiley-Interscience, 1962, Chap. 6.
47. C. K. Mann and K. K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Solvents," Marcel Dekker, New York, 1970, Chap. 11.
48. T. Kambara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 523 (1954).
49. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry," Plenum, New York, 1977.
50. W. M. Smit and M. D. Wijnen, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 5 (1960) present a treatment of a special case of this problem.
51. D. A. Corrigan and D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
52. E. Wahlin, *Radiometer Polarog.*, 1, 113 (1952).
53. E. Wahlin and A. Bresle, *Acta Chem. Scand.*, 10, 935 (1956).
54. L. Meites, *op. cit.*, Chap. 10.
55. G. C. Barker and A. W. Gardner, *Z. Anal. Chem.*, 173, 79 (1960).
56. E. P. Parry and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 37, 1634 (1964).
57. J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Amer. Lab.*, 4 (7), 8 (1972).
58. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, 44 (11), 75A (1972).
59. J. L. Morris, Jr., and L. R. Faulkner, *Anal. Chem.*, 49, 489 (1977).
60. F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 38, 54 (1966).
61. J. H. Christie, R. A. Osteryoung, and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 236 (1967).
62. J. H. Christie, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 79 (1967).
63. M. K. Hanafey, R. L. Scott, T. H. Ridgway, and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, 50, 116 (1978).
64. J. H. Christie, G. Lauer, R. A. Osteryoung, and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 35, 1979 (1963).
65. J. H. Christie, G. Lauer, and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 60 (1964).

5.11 习　题

5.1 半径为r_0的球状电极，其菲克扩散定律可写成

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\;\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right)$$

用以下条件解出$C(r, t)$的表达式

$$C(r,\ 0)=C^*,\quad C(r_0,\ t)=0\quad (t>0),\ \text{and}\ \lim_{r\to\infty}C(r,\ t)=C^*$$

证明电流i服从下式

$$i=nFADC^*\left(\frac{1}{r_0}+\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}}\right)$$

〔提示：将$v(r,\ t)=rC(r,\ t)$ 代入菲克方程式和边界条件中，问题变为完全与线性扩散相同。〕

5.2 计算扩散控制电解的电流。在(a)平板电极和(b)球状电极(见习题5.1)条件为：

$$n=1,\ C^*=1.00mM,\ A=0.02cm^2,\ D=10^{-5}cm^2/sec$$

在$t=0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10$sec，以及$t\to\infty$时，在同一图上作出两种情况的$i$对$t$的曲线。在球状电极的电流超过平板电极电流10%之前，电解要持续多久？

5.3 下面的测量是25℃时在一可逆极谱波上完成的。此过程可写成$O+ne\rightleftharpoons R$。

E,V(相对SCE)	i,μA
−0.395	0.48
−0.406	0.97
−0.415	1.46
−0.422	1.94
−0.431	2.43
−0.445	2.92

$\bar{i}_d=3.24\mu A$

计算：

(a) 参加电极反应的电子数。

(b) 参加电极反应的偶的形式电势（相对NHE），假设$D_O=D_R$。

5.4 推导方程式5.7.53。

5.5 推导简单金属离子还原成不溶于汞的（或沉积在电极上的）金属的极谱电流-电势曲线。假设电极反应是

$$M^{n+}+ne\rightleftharpoons M\ (固体)$$

电极反应是可逆的，固体M的活度为常数，并且等于1。$E_{1/2}$随i_d如何改变？M^{n+}的浓度如何变化？

5.6 下列测量是25℃时在金属络离子还原成金属汞齐的可逆波上完成的：

配位盐NaX的浓度(M)	$E_{1/2}$, V(相对SCE)
0.10	−0.448
0.50	−0.531
1.00	−0.566

(a) 计算在络合物中（$n=2$）与金属M^{2+}结合的配位体X^-的数目。

(b) 如果简单金属离子可逆还原的$E_{1/2}$是+0.081V（相对SCE），计算此络合物的不稳定常数。假设络离子和金属原子的D值相等，并且所有的活度系数均为1。

5.7 (a) 许多有机物的还原都有氢离子参加，推导可逆反应

$$O + pH^+ + ne \rightleftharpoons R$$

的极谱方程式。式中O和R均为可溶性物质，并且最初溶液中只有O以浓度C_O^*存在。

（b）测定p应采用什么实验步骤？

5.8　由解菲克方程式和用以下条件：

$$(1)\ C_O(x,0)=C_O^* \qquad (2)\ \lim_{x\to\infty} C_O(x,t)=C_O^*$$

$$(3)\quad D_O\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}=k_f C_O(0,t)$$

推导一个完全不可逆过程 $O+ne\xrightarrow{k_f}R$ 在阶跃到恒定电势过程中$i(t)$和$C_O(x,t)$的方程式。证明$i=nFAC_O^*k_f\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2})$，式中$H=k_f/D_O^{1/2}$

5.9　下列数据是从一个表观完全不可逆极谱波得到的

E，V（相对SCE）	$i_{t=\tau}$，μA
—0.419	0.31
—0.451	0.62
—0.491	1.24
—0.515	1.86
—0.561	2.48
—0.593	2.79
—0.680	3.10
—0.720	3.10

总反应已知为$O+2e\rightarrow R$；且$m=1.26$mg/sec，$\tau=3.53$sec（在所有电势下是常数），以及$C_O^*=0.88$mM。

（a）用表5.5.1求出每一个电势下的k_f。通过这些值求αn_a和k_f^0〔即$E=$0.0V（相对NHE）时的k_f值〕。

（b）利用麦提斯和伊斯雷尔的处理获得同样的信息。

（c）计算任意i的浓度$C_O(0,t)$是可能的〔提示：见习题5.8的边界条件(3)〕。计算每个$i_{t=\tau}$的C_O（0,t）。把C_O（0,t）作为电势函数作图。在同一图上画出上面列出的$i_{t=\tau}$值。

5.10　探讨可逆体系

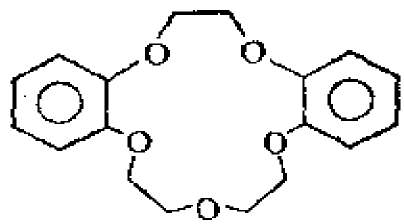
$$O + ne \rightleftharpoons R$$

O和R最初都存在。推导一个阶跃实验的电流－时间曲线。该实验的初始电势是平衡电势，终止电势是任一E值。以此处叙述的方式导出进行采样

电流实验中记录的电流电势曲线的形状。$E_{1/2}$值是多少？它取决于浓度吗？

5.11 推导可逆极谱波的托麦斯规则。

5.12 研究一种可以在滴汞电极上还原为B形式的物质A。1mMA的乙腈溶液呈现一个$E_{1/2}$为-1.90V（相对SCE）的波。25℃时该波的对数斜率为60.5mV，且在常用单位上它给出$(I)_{max}=2.15$。



二苯并-15-冠醚-5(C)

得到下列各值：

C的浓度，M	$E_{1/2}$，V	波的斜率，mV	$(I)_{max}$
10^{-3}	-2.15	60.3	2.03
10^{-2}	-2.21	59.8	2.02
10^{-1}	-2.27	59.8	2.04

如何解释这些结果？能否从这些数据导出某些热力学数据？你可以说出物质A的具体形式吗？

5.13 推导浸入只含I^-的溶液中的静止铂微电极上记录的采样电流伏安图的形状。偶

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$$

是可逆的。半波电势是多少？它与I^-的本体浓度有关吗？此情况是否可以直接与$O + ne \rightleftharpoons R$的情况相比较？

5.14 在空气饱和的0.1M KNO_3中分子氧的极谱图与图5.6.3相似。O_2的浓度约为0.25mM。$E=-0.4$V(相对SCE)时，$(i_d)_{max}=3.9\mu$A，$t_{max}=3.8$sec，以及$m=1.85$ mg/sec。$E=-1.7$V（相对SCE）时，$(i_d)_{max}=6.5\mu$A，$t_{max}=3.0$sec，以及$m=1.85$mg/sec。计算每一电势的$(I)_{max}$。你所预示的该两个值的比值是多少？根据化学来解释一些矛盾。用更恰当的常数计算扩散系数。两个之中你选择哪一种。

5.15 讨论废水中有毒离子Tl(Ⅰ)的分析，此废水中还含有10～100倍过剩的Pb(II)和Zn(II)。论述一下阻碍极谱测定的障碍，并提出不用附设分离技术就可越过这些障碍的方法。对于0.1M KCl

$E_{1/2}(Tl^+/Tl) = -0.46V$（相对SCE）

$E_{1/2}(Pb^{2+}/Pb) = -0.40V$（相对SCE）

$E_{1/2}(Zn^{2+}/Zn) = -0.995V$（相对SCE）

5.16 草绘一个物质在金圆盘上进行不可逆电极反应所预期的常规脉冲伏安图（例如在1M kcl中$O_2 \rightarrow H_2O_2$）。假设还原态最初不存在，并且在初始溶液中基底电势下不发生电解。解释图的形状（注意，图的位置在这里并不重要）。如此再做电极反应是可逆的情况。如果在记录极谱图的过程中圆盘旋转，曲线应有什么不同？你的曲线对于常规脉冲伏安法在比 0.0V（相对SCE）更正电势下的应用能说明些什么？

5.17 （a）证明可逆采样电流伏安波的导数是

$$\frac{di}{dE} = \frac{n^2F^2AC_O^*}{RT\pi^{1/2}\tau^{1/2}} \frac{\xi\theta}{(1+\xi\theta)^2}$$

（b）证明当$\Delta E \rightarrow 0$ 时$\delta i/\Delta E \approx di/dE$（5.8.15）式接近于这个形式。

5.18 由图5.9.5中的数据计算Cd^{2+}还原成汞齐的k_f。

5.19 设计测定Tl在汞中扩散系数的计时电量法实验。

5.20 讨论图5.9.1到5.9.3的数据。计算二氯基苯（DCB）的扩散系数。如何充分证明图5.9.3中两条直线的斜率符合完全稳定的可逆体系的预期值？这些数据对于非水介质中的固体平板电极有典型性。对于图5.9.3中斜率和截距数值的较小差异至少提出两种可能的解释。

第六章　控制电势微电极技术——电势扫描法

6.1　引　　言

一个体系的完整电化学行为可以通过阶跃到一系列不同的电势，记录电流-时间曲线而获得，正象在第5.4和5.5节中所描述过的那样，给出一个三维 $i-t-E$ 面（图6.1.1 a）。但是，当使用静止电极时，积累和分析这些数据可能是特别乏味的。而且单由记录的 $i-t$ 曲线不容易认出不同物质的存在（即由波的观察），并且要想得出分辨的很清晰的 $i-E$ 曲线，电势阶跃就要靠得很近（例如，间隔 1 mV）。用电势随时间扫描，且直接记录 $i-E$ 曲线的一次实验中可以获得更多的信息。从定性上来说，这相当于把三维的 $i-t-E$ 域进行剖切（图6.1.1 b）。通常，电势随时间做线性变化（即所施之信号是一个电压斜坡），扫描速度v由0.04V/sec（在25sec内是1V）到约1000V/sec。在这个实验中，通常是把电流作为电势的函数来记录，显然，这相当于记录电流与时间。这种方法的技术名称是线性电势扫描计时电流法，但是大多数工作者称它为线性扫描伏安法（LSV）❶。

类似于第5.1节中所讨论的蒽的例子那样的体系之典型的 LSV 响应曲线示于图6.1.2 b。如果电势扫描始于比还原电势$E^{0\prime}$正时，暂时只有非法拉第电流流过。当电极电势达到 $E^{0\prime}$ 附近时，还原开始，并开始有电流流过。由于电势越来越负，蒽的表面浓度必然要下降，因此向表面的流量（和电流就增加。当电势通过$E^{0\prime}$时，表面浓度下降到近于零，蒽向表面的物质传递达到一个最大速度，然后由于贫化效应的出现而下降。因此观察到犹如所绘制的一个带峰的

❶ 这个方法也叫做静止电极极谱法。但是，我们坚持已公认的现实，即保留极谱这一名词用于DME上的伏安测量。

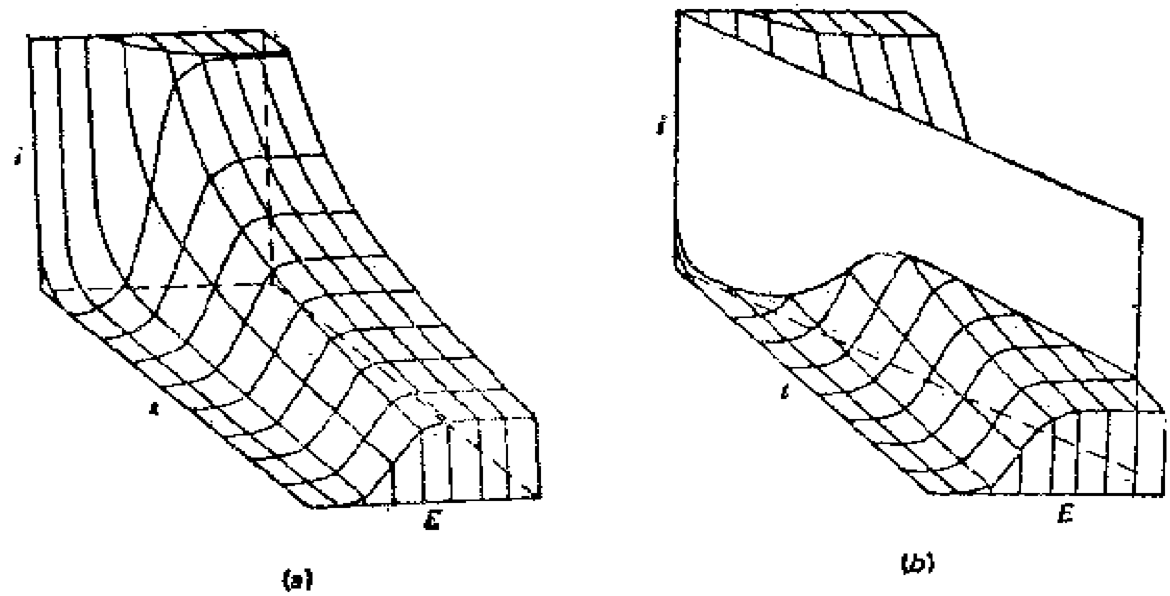


图 6.1.1 (a)能斯特反应 $i-t-E$ 面的一部分。电势轴是每单位 $60/n$ mV，(b)通过这个表面的线性电势扫描[引自W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 32, 1509(1960).]

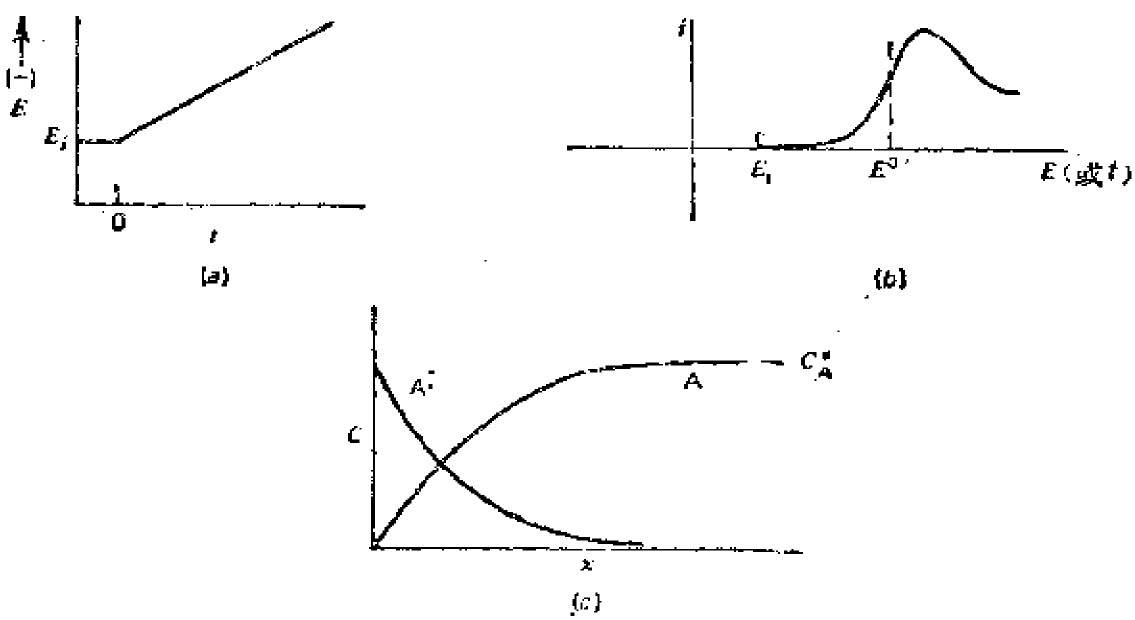


图 6.1.2 (a)从 Ei 开始的线性电势扫描或电势斜坡。(b) i-E最终曲线。(c) 在 Ep 以后的电势下A和 $A^{\overline{\cdot}}$ 浓度的分布

电流-电势曲线。

这时在电极附近的浓度分布如图6.1.2 *c* 所示。让我们讨论一下，如果改变电势扫描方向会发生什么情况（见图6.1.3）。当电势突然正扫时，由于电极附近可氧化的蒽的阴离子自由基浓度较大，在电势达到并通过$E^{0'}$时，表面上的电化学平衡应当向着越来越有利于蒽的中性物质方向发展。于是，阴离子开始被再氧化，所以有阳极电流流过。这个反电流的形状很象正向的峰，其原因完全同上。

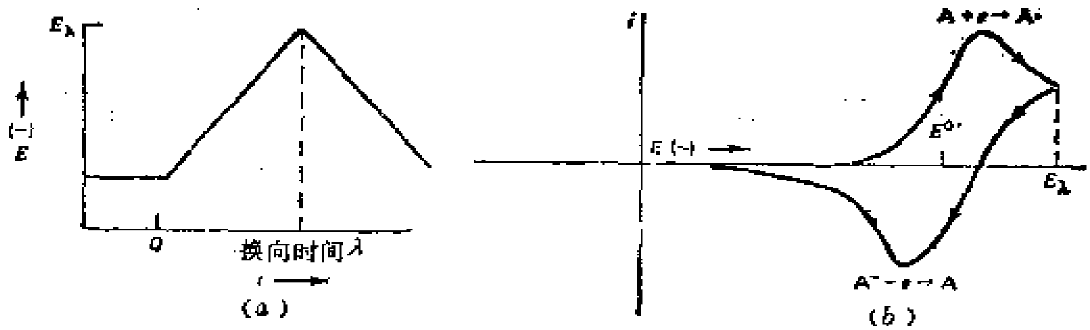


图 6.1.3 （*a*）循环电势扫描；（*b*）最终循环伏安图谱

此实验就是所谓的循环伏安法，它是一种反向技术，也是与第5.7节中讨论的双电势阶跃计时电流法相当的电势扫描。对于一些新的体系的初始电化学研究，循环伏安法已成为很普遍的技术，也曾证明对于获得很复杂的电极反应的信息方面，它也是很有效的。这将在第十一章中进行较详细地讨论。

6.2 能斯特（可逆）体系

6.2.1 边界值问题的解

让我们再讨论一下反应$O + ne \rightleftharpoons R$，前提是半无限线性扩散，溶液开始只含物质O，电极初始维持在电势E_i，这时没有电极反应发生。这个初始条件与第5.4节相同。电势以 v V/sec做线性扫描，于是在任意时间，电势是

$$E(t) = E_i - vt \qquad (6.2.1)$$

根据假设，电子传递速度很快，在电极表面上O和R可以瞬间调整到能斯特公式所规定的比值，第5.4节中的方程式(5.4.2)到(5.4.5)仍可用。但是（5.4.6）可以更清楚地写成

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=f(t)=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i-vt-E^{0'})\right] \quad (6.2.2)$$

以表明这个比值现在是时间的函数。这个差别是很重要的，因为（6.2.2）式的拉普拉斯变换是不能得到的，并不象（5.4.13）推导那样❶。不能应用拉普拉斯变换就使这种场合下的数学极为复杂。这个问题，首先由兰德尔斯（1）(Randles) 和塞弗契克（2）(Sevick) 讨论过，这里的处理和符号都是按照后来的尼科尔森(Nicholson) 和谢恩 (Shain) 所作工作（3）进行的；(6.2.2) 式的边界条件可以写为

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=\theta e^{-\sigma t}=\theta S(t) \quad (6.2.3)$$

这里$S(t)=e^{-\sigma t}$, $\theta=\exp[(nF/RT)(E_i-E^{0'})]$，和$\sigma=(nF/RT)v$，仿效以前（见第5.4节）将拉氏变换应用到扩散方程和边界条件可导出[见(5.4.7)]

$$\overline{C}_O(x,s)=\frac{C_O^*}{s}+A(s)\exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2}x\right] \quad (6.2.4)$$

我们注意到，电流的变换由下式给出[见(5.9.2)]

$$\bar{i}(s)=nFAD_O\left[\frac{\partial\overline{C}_O(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0} \quad (6.2.5)$$

此式与（6.2.4）结合，且逆变换，用卷积定理（见附录A），我们可得到❷

---

❶ 只是当θ不是时间函数时，$C_O(0,t)=\theta C_R(0,t)$的拉普拉斯变换才是$\overline{C}_O(0,s)=\theta\overline{C}_R(0,s)$只有在这样的条件下，$\theta$才可以从拉普拉斯积分中消去。

❷ 这个推导作为一个练习留给读者（见习题6.1）。在涉及半无限线性扩散的其它电化学处理中，方程式6.2.6常是一个很有用的起点。积分中的τ正是一个假想变量，当得到定积分时是可以去掉的。

$$C_O(0,t)=C_O^* - [nFA(\pi D_O)^{1/2}]^{-1}\int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau$$

(6.2.6)

引入

$$f(\tau)=\frac{i(\tau)}{nFA} \quad (6.2.7)$$

(6.2.6) 式可以写成

$$C_O(0,t)=C_O^* - (\pi D_O)^{-1/2}\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau \quad (6.2.8)$$

可类似地从 (5.4.12) 得到$C_R(0,t)$的表达式（假定 R 在开始不存在）：

$$C_R(0,t)=(\pi D_R)^{-1/2}\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau \quad (6.2.9)$$

推导 (6.2.8)和(6.2.9) 式时只用了线性扩散方程式，初始条件，半无限条件和流量平衡，没有涉及电极动力学的假设使用的技术，因此 (6.2.8) 和 (6.2.9) 式是完全有普遍性的。从这些方程式和LSV的边界条件 (6.2.3) 式，我们得到

$$\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau=\frac{C_O^*}{[\theta S(t)(\pi D_R)^{-1/2}+(\pi D_O)^{-1/2}]}$$

(6.2.10)

$$\int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau=\frac{nFA\pi^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*}{[\theta S(t)\xi+1]} \quad (6.2.11)$$

如前一样，$\xi=(D_O/D_R)^{1/2}$。这个积分方程的解应当是有$i(t)=$（常数）$g(t)$ 的形式[$g(t)$ 是时间的某一函数]，因之应当得到所希望的电流-时间曲线，或因电势和时间是线性关系，得到电流-电势方程。方程式 (6.2.11) 的收敛形式的解是得不到的，必须用数值方法。在用数值计算法解 (6.2.11) 式以前，方便的是（a）把$i(t)$变为$i(E)$，因为数据通常是如此，（b）把方程式写为无因次形式，这样一个数值解给出的结果将在任何实验条件下都能用。用下面代换即可做到这一点：

$$\sigma t=\frac{nF}{RT}vt=\left(\frac{nF}{RT}\right)(E_i-E) \qquad (6.2.12)$$

令$f(\tau)=g(\sigma\tau)$，$z=\sigma\tau$，于是$\tau=z/\sigma$，$d\tau=dz/\sigma$，在$\tau=0$时$z=0$，在$\tau=t$时$z=\sigma t$，我们得到

$$\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau=\int_0^{\sigma t} g(z)\left(t-\frac{z}{\sigma}\right)^{-1/2}\frac{dz}{\sigma}$$

(6.2.13)

于是（6.2.11）式可以写为

$$\int_0^{\sigma t} g(z)(\sigma t-z)^{-1/2}\sigma^{-1/2}dz=\frac{C_O^*(\pi D_O)^{1/2}}{1+\xi\theta S(\sigma t)} \qquad (6.2.14)$$

或最终，除以$C_O^*(\pi D_O)^{1/2}$，得到

$$\int_0^{\sigma t}\frac{\chi(z)\,dz}{(\sigma t-z)^{1/2}}=\frac{1}{1+\xi\theta S(\sigma t)} \qquad (6.2.15)$$

这里

$$X(z)=\frac{g(z)}{C_O^*(\pi D_O\sigma)^{1/2}}=\frac{i(\sigma t)}{nFAC_O^*(\pi D_O\sigma)^{1/2}}$$

(6.2.16)

注意，（6.2.15）就是所希望的以无因次变量$X(z),\xi,\theta,S(\sigma t)$和$\sigma t$表示的方程。由（6.2.16）可得到电流

$$i=nFAC_O^*(\pi D_O\sigma)^{1/2}X(\sigma t) \qquad (6.2.17)$$

于是，作为E的函数的$S(\sigma t)$在任意值下都可以用解（6.2.15）得到$X(\sigma t)$，再用(6.2.17)就可以得到电流。应当注意，在任意给定点$X(\sigma t)$是一个纯数，因而(6.2.17)可给出在LSV曲线上任意点的电流和一些变量之间的函数关系。尤其是i正比于C_O^*和$v^{1/2}$的关系（6.2.15）的解可用数值法通过计算机得出〔尼科尔森和谢恩[3]〕，用级数解〔塞弗契克[2](Sevcik)，赖木茨[4]（Reinmuth)〕和根据必须由数值法计算一个积分的分析得出〔松田（Matsuda)和绫部[5]（Ayabe)，哥赫茨坦[6](Gokhshtein)〕。(6.2.15)式的普遍结果是$X(\sigma t)$值作为σt或$n(E-E_{1/2})$的函数的表（见表6.2.1和图6.2.1)。

表 6.2.1 可逆电荷传递的电流函数 $\sqrt{\pi}\chi(\sigma t)$ [3]①

$(E-E_{1/2})n$② mV	$\sqrt{\pi}\chi(\sigma t)$	$\phi(\sigma t)$	$(E-E_{1/2})n$② mV	$\sqrt{\pi}\chi(\sigma t)$	$\phi(\sigma t)$
120	0.009	0.008	−5	0.400	0.548
100	0.020	0.019	−10	0.418	0.596
80	0.042	0.041	−15	0.432	0.641
60	0.084	0.087	−20	0.441	0.685
50	0.117	0.124	−25	0.445	0.725
45	0.138	0.146	−28.50	0.4463	0.7516
40	0.160	0.173	−30	0.446	0.763
35	0.185	0.208	−35	0.443	0.796
30	0.211	0.236	−40	0.438	0.826
25	0.240	0.273	−50	0.421	0.875
20	0.269	0.314	−60	0.399	0.912
15	0.298	0.357	−80	0.353	0.957
10	0.328	0.403	−100	0.312	0.980
5	0.355	0.451	−120	0.280	0.991
0	0.380	0.499	−150	0.245	0.997

① 电流的计算：

1. $i = i$（平板）$+ i$（球形校正）。

2. $i = nFA\sqrt{\sigma D_O}\,C_O^*\sqrt{\pi}\chi(\sigma t) + nFAD_O C_O^*(1/r_0)\phi(\sigma t)$.

3. $i = 602\,n^{3/2}A\sqrt{D_O v}\,C_O^*\left[\sqrt{\pi}\,\chi(\sigma t) + 0.160\left(\sqrt{D_O}/r_0\sqrt{nv}\right)\phi(\sigma t)\right]$

安培在25℃。第三步的单位为：A, cm²; D_O, cm²/sec; v, V/sec; C_O^* mol/l; r_0, cm.

② $E_{1/2} = E^{0\prime} + (RT/nF)\ln(D_R/D_O)^{1/2}$

6.2.2 峰电流和峰电势

函数$\pi^{1/2}\chi(\sigma t)$ 和因之的电流，在 $n(E_p-E_{1/2}) = -28.50$mV (25℃) 达到一个极大值为$\pi^{1/2}\chi_p(\sigma t) = 0.4463$。从 (6.2.17) 得峰电流 i_p是

$$i_p = 0.4463\,nFAC_O^*\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}v^{1/2}D_O^{1/2} \qquad (6.2.18)$$

或者，在25℃，A 为 cm²，D_O 为 cm²/sec，C_O^*为 mol/cm³，v 为

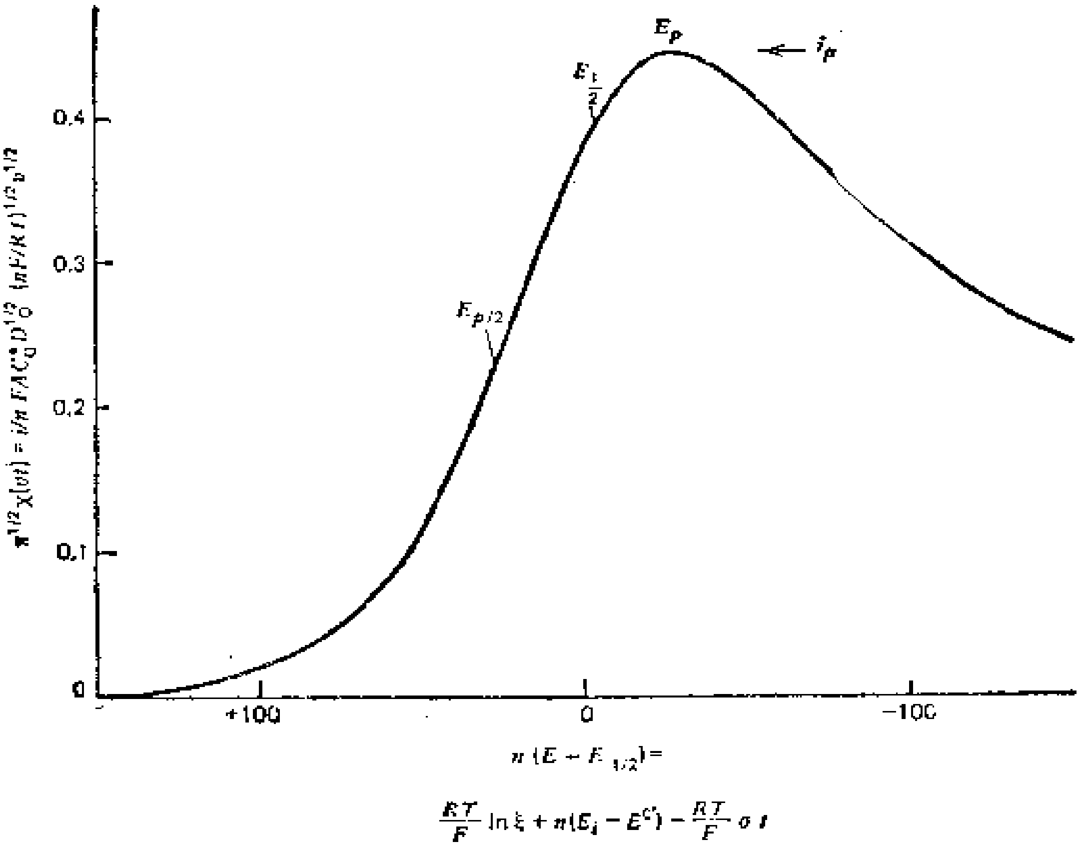


图 6.2.1 无因次电流函数表示的线性电势扫描伏安图谱

V/sec，i_p为安培时，是

$$i_p = (2.69\times10^5)n^{3/2}AD_O^{1/2}v^{1/2}C_O^* \qquad (6.2.19)$$

$$E_p - E_{1/2} = E_p - E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\xi = -1.109\left(\frac{RT}{nF}\right) \qquad (6.2.20)$$

在25℃下，式中$-1.109(RT/nF) = -28.5/n$ mV，由于峰稍宽，故峰电势很难确定，有时比较方便的是极导$\frac{1}{2}i_p$处的电势，叫做半峰电势$E_{p/2}$，它为

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09\frac{RT}{nF} = E_{1/2} + 28.0/n\ \text{mV在25℃下} \qquad (6.2.21)$$

应当指出，极谱的$E_{1/2}$正好落在E_p和$E_{p/2}$中间附近，对于能斯特波

的方便的判据是

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2\frac{RT}{nF} = 56.5/n\ \mathrm{mV}\text{在}25^\circ\mathrm{C}\text{下} \tag{6.2.22}$$

于是，对于可逆波，E_p与扫描速度无关，且i_p（以及在波上任意一点的电流）正比于$v^{1/2}$〔后一性质表明扩散控制，相当于在 极谱中i_d随$h^{1/2}$改变（见第5.3.4节）〕。在LSV中一个方便的常数是$i_p/v^{1/2}C_O^*$（有时称为电流函数），它取决于$n^{3/2}$和$D_O^{1/2}$。当D_O值可以确定时（例如，从同类大小和同类结构的化合物所参加的已知n值的电极反应给出的LSV中确定出D_O），这个常数就能够用来确定电极反应的n。

6.2.3 球形校正

对于球形电极的LSV（诸如悬汞滴）可以提出类似的处理[4]；最终电流是

$$i = i(\text{平板}) + \frac{nFAD_OC_O^*\phi(\sigma t)}{r_0} \tag{6.2.23}$$

r_0是电极半径，$\phi(\sigma t)$是已列表给出的 函数（见表6.2.1）。峰电流以安培表示，由（6.2.24）给出：

$$i_p = i_p(\text{平板}) + (0.725\times10^5)\frac{nAD_OC_O^*}{r_0} \tag{6.2.24}$$

r_0为厘米，其它变量的单位与(6.2.19)。式中的相同应当指出，对于大的v，i_p（平板）项要比球形的校正项大得多。在这种情况下，电极可以认为是平板来讨论。

6.2.4 C_d和R_u的影响

在静止的恒电极面积电势阶跃实验时，充电电流在相当于时间常数（R_uC_d）几倍的时间以后即停止（见第1.2.4节）。对于电势扫描实验，由于电势是连续变化的，故充电电流i_c总要流过（见方程式1.2.15）：

$$|i_c| = AC_dv \tag{6.2.25}$$

法拉第电流永远是在充电电流的基线上测得(图6.2.2)。应当指出，

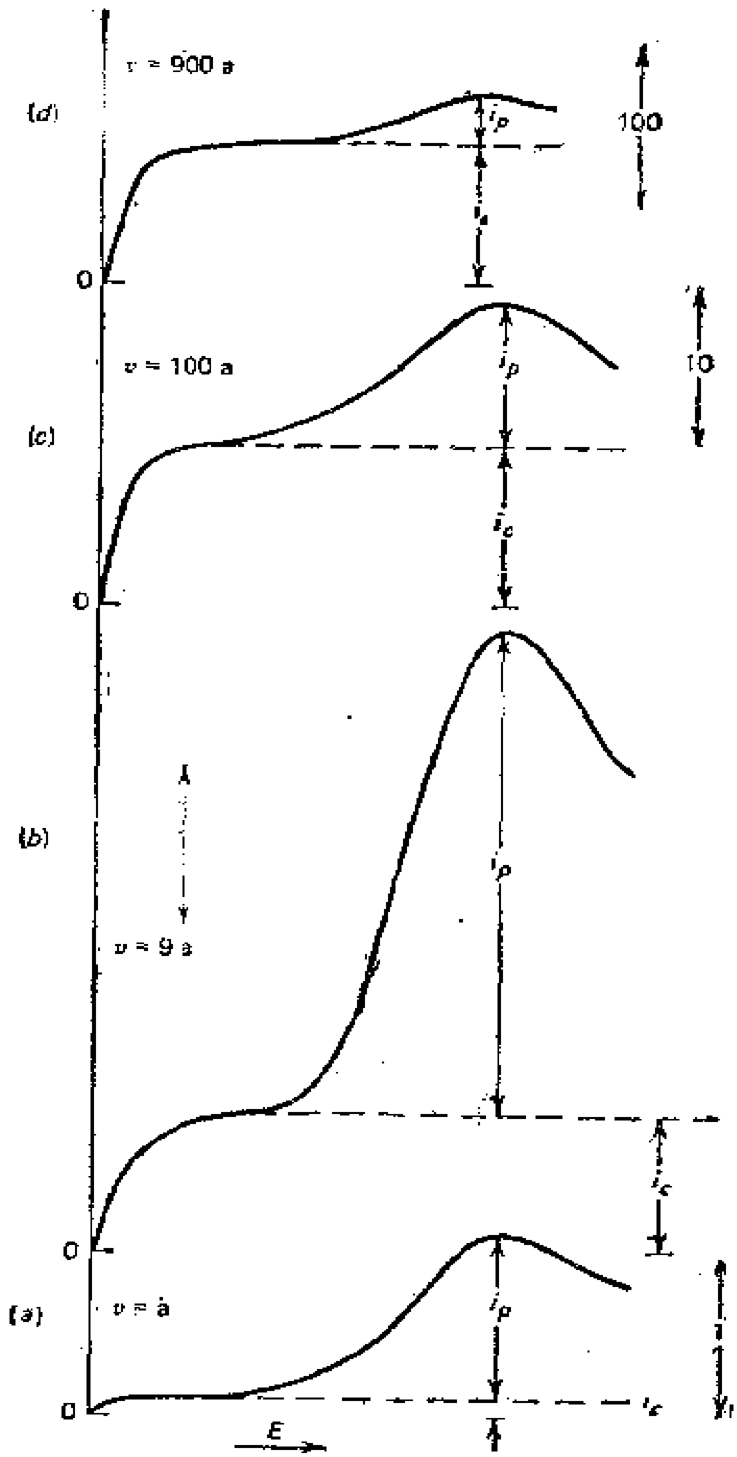


图 6.2.2 在不同扫描速度下双层充电对线性电势扫描伏安图谱的影响。曲线的构成是假定C_d与E无关。表示出充电电流i_c和法拉第峰电流i_p的大小。注意，电流标度在(C)中是×10，(d)中是×100的(a)和(b)中的值

i_p随$v^{1/2}$改变，而i_c是随v改变，于是在较快的扫描速度下i_c就比较更为重要。由（6.2.19）和（6.2.25）得

$$\frac{|i_c|}{i_p}=\frac{C_d v^{1/2}(10^{-5})}{2.69n^{3/2}D_O{}^{1/2}C_O^*} \tag{6.2.26}$$

或当$D_O=10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$，和$C_d=20\mu F/\text{cm}^2$时，

$$\frac{|i_c|}{i_p}\approx\frac{(2.4\times10^{-8})v^{1/2}}{n^{3/2}C_O^*} \tag{6.2.27}$$

于是在高的v和低的C_O^*值时，LSV波就有严重的歪曲。这种效应常常限制了所用的最大扫描速度。

如果R_u足够大，i_pR_u与测量的准确度相比就会是可观的（如几毫伏），这样，工作电极电势就不是恒电势仪所欲得的值（即E_i+vt），而是$E+iR_u$。于是扫描将不完全是线性的，（6.2.1）给出的条件就不能保证。R_u的实际效应是使波变平，还原峰移向更负电势。由于电流是随$v^{1/2}$增长，扫描速度越大，E_p移动的越大，这样，可观的R_u使E_p变为v的函数，它随v增加不断向负移（对于还原），甚至对于能斯特电极反应也是这样。

6.3 完全不可逆体系

6.3.1 边界值问题

对于完全不可逆反应（$O+ne\longrightarrow R$），能斯特边界条件(6.2.2)被下式取代（见第5.5节）

$$\frac{i}{nFA}=D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=k_f(t)C_O(0,t) \tag{6.3.1}$$

式中

$$k_f(t)=k^0\exp\{-\alpha n_a f[E(t)-E^{0'}]\} \tag{6.3.2}$$

把（6.2.1）所得之$E(t)$代入（6.3.2）得

$$k_f(t)C_O(0,t)=k_{fi}C_O(0,t)e^{bt} \tag{6.3.3}$$

式中

$$k_{fi}=k^0\exp[-\alpha n_a f(E_i-E^{0'})] \tag{6.3.4}$$

$$b = \alpha n_a f v \quad f = \frac{F}{RT} \tag{6.3.5}$$

此解类似于6.2.1节所述[3,5]，且仍要求对积分方程式做数值解。电流由下式给出

$$i = nFAC_O^*(\pi D_O b)^{1/2}\chi(bt) \tag{6.3.6}$$

$$i = nFAC_O^* D_O^{1/2} v^{1/2}\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{1/2}\pi^{1/2}\chi(bt) \tag{6.3.7}$$

式中$\chi(bt)$是列表中的函数〔与$\chi(\sigma t)$不同，表6.3.1〕。在波的任何一点 i 仍然随$v^{1/2}$和C_O^*变化。

表 6.3.1 不可逆电荷传递的电流函数$\sqrt{\pi}\chi(bt)$[3]①，②

电势mV	$\sqrt{\pi}\chi(bt)$	$\phi(bt)$	电势mV	$\sqrt{\pi}\chi(bt)$	$\phi(bt)$
160	0.003		15	0.437	0.323
140	0.008		10	0.462	0.396
120	0.016		5	0.480	0.482
110	0.024		0	0.492	0.600
100	0.035		−5	0.496	0.685
90	0.050		−5.34	0.4958	0.694
80	0.073	0.004	−10	0.493	0.755
	0.104	0.010	−15	0.485	0.823
	0.145	0.021	−20	0.472	0.895
	0.199	0.042	−25	0.457	0.952
	0.264	0.083	−30	0.441	0.992
	0.300	0.115	−35	0.423	1.00
	0.337	0.154	−40	0.406	
	0.372	0.199	−50	0.374	
	0.406	0.253	−70	0.323	

$(E - E^0)\alpha n_a + (RT/F)\ln\sqrt{\pi D_O b}/k^0$。

)+i(球形校正)。

$\sqrt{b D_O} C_O^* \sqrt{\pi}\,\chi(bt) + nFAD_O C_O^*(1/r_0)\phi(bt)$

$2n(\alpha n_a)^{1/2}A\sqrt{D_O v}\,C_O^*[\sqrt{\pi}\,\chi(bt)]$

$+0.160(\sqrt{D_O}/r_0\sqrt{\alpha n_a v})\ \phi(bt)$

第三步的单位同表6.2.1

6.3.2 峰电流和峰电势

函数$\chi(bt)$在$\pi^{1/2}\chi(bt)=0.4958$通过一个极大值。把此值代入（6.3.7）得到下列的峰电流（安培）：

$$i_p=(2.99\times10^5)n(\alpha n_a)^{1/2}AC_O^*D_O^{1/2}v^{1/2} \qquad (6.3.8)$$

式中单位与（6.2.19）相同。这个值是在下列情况下发生

$$\alpha n_a(E_p-E^{0'})+\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left[\frac{(\pi D_O b)^{1/2}}{k^0}\right]=-5.34\text{mV} \qquad (6.3.9)$$

或（毫伏）

$$E_p=E^{0'}-\frac{RT}{\alpha n_a F}\left[0.780+\ln\left(\frac{D_O^{1/2}}{k^0}\right)+\ln\left(\frac{\alpha n_a F v}{RT}\right)^{1/2}\right] \qquad (6.3.10)$$

$$|E_p-E_{p/2}|=\frac{1.857RT}{\alpha n_a F}=\frac{47.7}{\alpha n_a}\text{mV在25℃下} \qquad (6.3.11)$$

于是，对于完全不可逆波，i_p仍然正比于C_O^*和$v^{1/2}$，但E_p是扫描度的函数，v每提高10倍，它向负方向（在还原的情况下）彳$1.15RT/\alpha n_a F$（或$30/\alpha n_a$mV，25℃）。应当指出，在这种情汇由于涉及到k^0的活化过电势，故E_p在$E^{0'}$以后。把（6.'（6.3.7）联立可以得到用E_p表示的i_p的另一关系式，Ⅰ含有峰处的$\chi(bt)$值。在整理和写出各常数之后，得到式[3,6]：

$$i_p=0.227nFAC_O^*k^0\exp\left[-\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)(E_p-E^{0'})\right.$$

在不同扫描速度下，$\ln(i_p)$对$E_p-E^{0'}$做图（假定!当有$-\alpha n_a f$的斜率，且截距正比于k^0。

对于球形电极，可以应用相似于平板电极的步骤球形校正因子$\phi(bt)$为下式，它列于表6.3.1中。

$$i = i(\text{平板}) + \frac{nFAD_OC_O^*\phi(bt)}{r_0} \qquad (6.3.13)$$

6.4 准可逆体系

对这样体系的处理首先由松田和绫部[5]提出，他们提出准可逆这个名词，表明电子传递动力学是有限制的反应，且逆反应应加以考虑。对这种场合的边界条件是〔由(5.5.3)〕

$$D_O\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = k^0 e^{-\alpha nf[E(t)-E^{0'}]}\{C_O(0,t) - C_R(0,t)e^{nf[E(t)-E^{0'}]}\} \qquad (6.4.1)$$

这个峰的形状和各种峰的参数示为 α 和参数Λ的函数，定义如下

$$\Lambda = k^0 \bigg/ \left[D_O^{1-\alpha} D_R^{\alpha} \left(\frac{nF}{RT}\right) v \right]^{1/2} \qquad (6.4.2)$$

或当$D_O = D_R = D$时，

$$\Lambda = k^0 / D^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} \qquad (6.4.3)$$

电流由下式给出

$$i = nFAC_O^* D_O^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} \Psi(E) v^{1/2} \qquad (6.4.4)$$

式中$\Psi(E)$示于图6.4.1。当$\Lambda \gtrsim 10$时，其行为接近于可逆体系。i_p，E_p和$E_{p/2}$值都与Λ和 α 有关。峰电流的恰当表示式为

$$i_p = i_p(\text{可逆})K(\Lambda,\alpha) \qquad (6.4.5)$$

这里i_p(可逆)是可逆的i_p值（方程式6.2.18)，$K(\Lambda,\alpha)$示于图6.4.2。应当指出，对于准可逆反应，i_p并不正比于$v^{1/2}$。峰电势是

$$E_p - E_{1/2} = -\Xi(\Lambda,\alpha)\left(\frac{RT}{nF}\right) = -26\Xi(\Lambda,\ \alpha)/n\text{mV} \ \ (25℃) \qquad (6.4.6)$$

式中$\Xi(\Lambda,\ \alpha)$示于图6.4.3。对于半峰电势，我们有

$$E_{p/2}-E_p=\Delta(\Lambda,\ \alpha)\left(\frac{RT}{nF}\right)=26\Delta(\Lambda,\ \alpha)/n\text{mV}\qquad(25℃)$$

(6.4.7)

式中$\Delta(\Lambda,\ \alpha)$在图6.4.4中给出。当Λ改变时，这些参数可以接近于可逆或完全不可逆过程。例如，讨论一下$\Delta(\Lambda,\ \alpha)$。当$\Lambda\geq10$，$\Delta(\Lambda,$

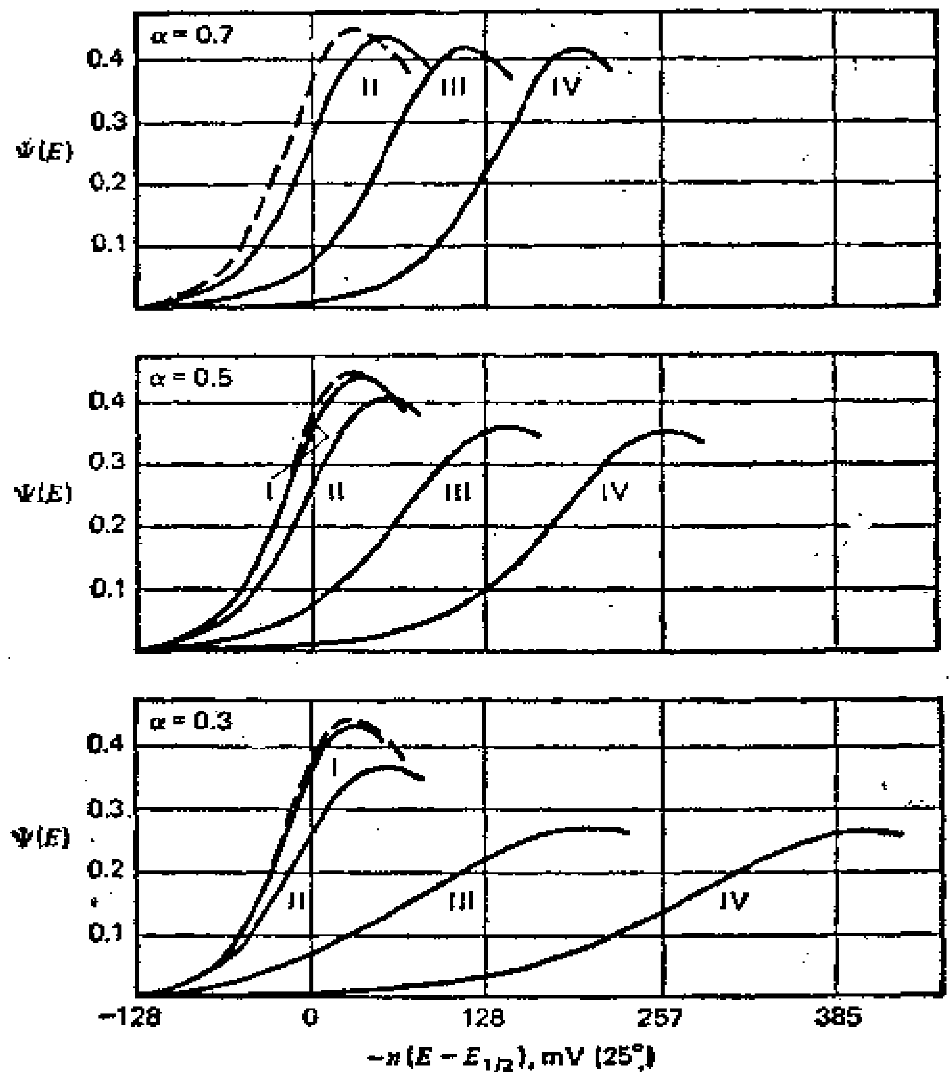


图 6.4.1 不同α(0.7,0.5,0.3)准可逆电流函数$\psi(E)$的变化。
I，$\Lambda=10$；II，$\Lambda=1$；III，$\Lambda=0.1$；IV，$\Lambda=10^{-2}$。虚线是可逆反应。

$\psi(E)=i/nFAC_o^*D_o^{1/2}(nF/RT)^{1/2}v^{1/2}$

$\Lambda=k^0/D^{1/2}(nF/RT)^{1/2}v^{1/2}$（对于$D_O=D_R=D$）

〔引自H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 59, 494(1955).〕

$\alpha) \approx 2.2$时，得到$E_p - E_{p/2}$值的特性是可逆波（6.2.22），当$\Lambda <10^{-2}$和$\alpha = 0.5$，$\Delta(\Lambda, \alpha) \approx 3.7$时，得到完全不可逆特性（6.3.11）。于是不同的Λ，或者说实验上不同扫描速度，则一个体系可以表现为能斯特，准可逆或完全不可逆行为。动力学效应的出现取决于实验的时间窗，它即是LSV波行程所需时间。在小v（或长时间），体系可得到可逆波，而大v（短时间）观察到不可逆行为。松田和绫部提出下列区间界限❶：

可逆（能斯特）$\Lambda \geq 15$；$k^0 \geq 0.3v^{1/2}$cm/sec

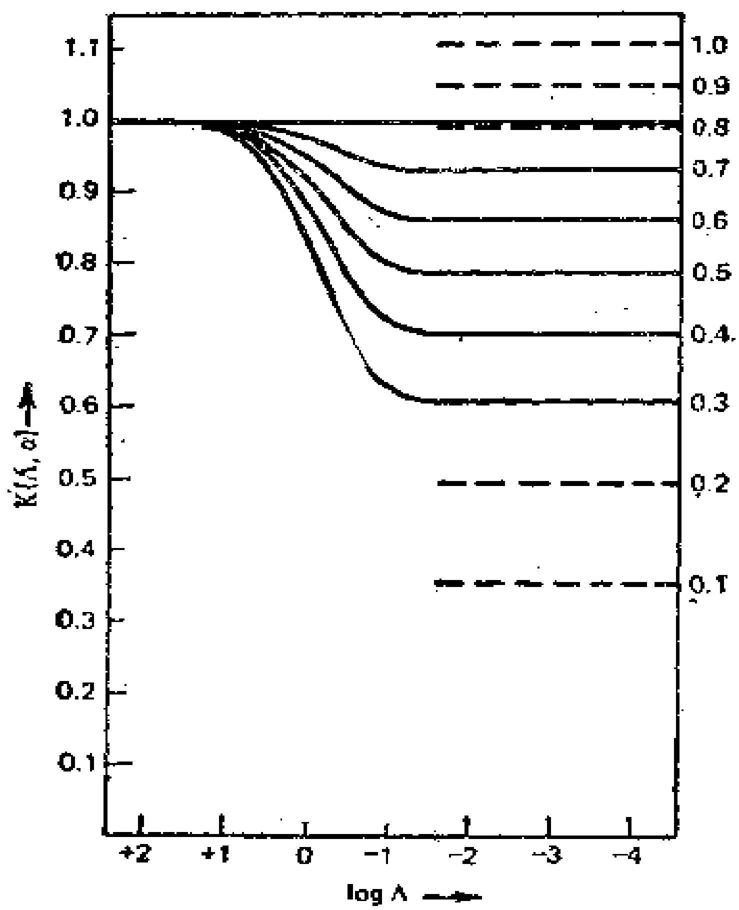


图 6.4.2 不同α值下$K(\Lambda, \alpha)$随Λ的变化。虚线表示完全不可逆反应的函数。$K(\Lambda, \alpha) = i_p / i_p$(可逆)
〔引自H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Electrochem*, 59, 494(1955).〕

---

❶ k^0值基于$n = 1$，$\alpha = 0.5$和$T = 25$℃，v是V/sec，D是cm²/sec；$\Lambda \approx k^0/(39Dv)^{1/2}$。这些值是对于$D = 10^{-5}$cm²/sec。

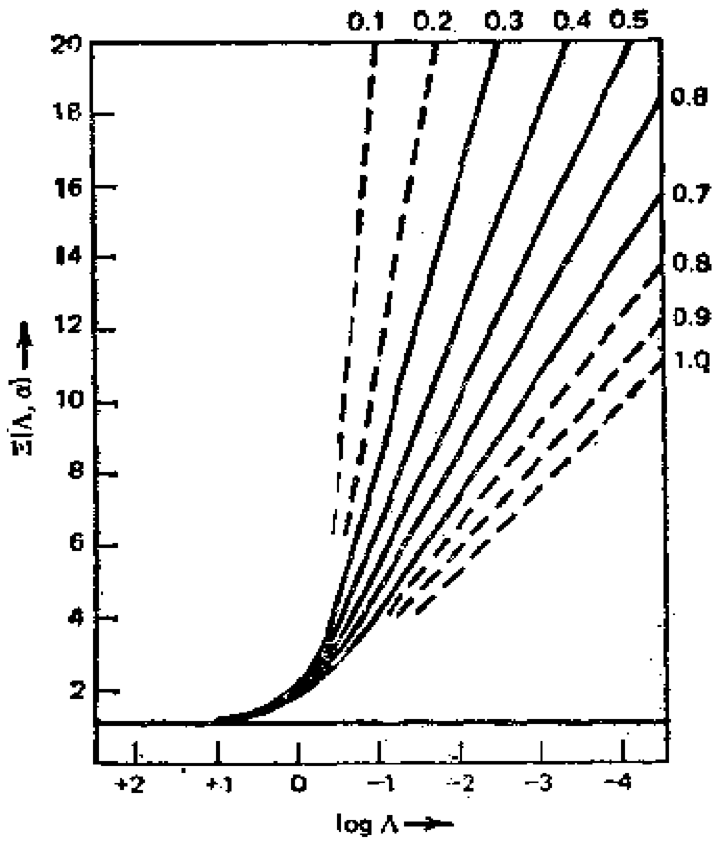


图 6.4.3 不同α值下$\Xi(\Lambda, \alpha)$随Λ的变化。虚线表示完全不可逆反应的函数。 $\Xi(\Lambda, \alpha) = -(E_p - E_{1/2})\frac{nF}{RT}$

〔引自H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem*, 59, 494(1955).〕

准可逆$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$； $0.3v^{1/2} \geq k^0 \geq 2\times10^{-5}v^{1/2}$cm/sec

完全不可逆$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$； $k^0 \leq 2\times10^{-5}v^{1/2}$cm/sec

6.5 反向技术

关于线性扫描伏安法的反向技术是在某一时间$t=\lambda$（或者在切断电势E_λ）扫描方向反向。这样，在任意时间电势为

$$(0 < t \leq \lambda) \quad E = E_i - vt \tag{6.5.1}$$

$$(t > \lambda) \quad E = E_i - 2v\lambda + vt \tag{6.5.2}$$

虽然可以采用不同的扫描速度（v'）而反向[7]，但是一般不用，而在这里只是讨论对称三角波。理论处理仿效第6.2节，只是(6.5.2)

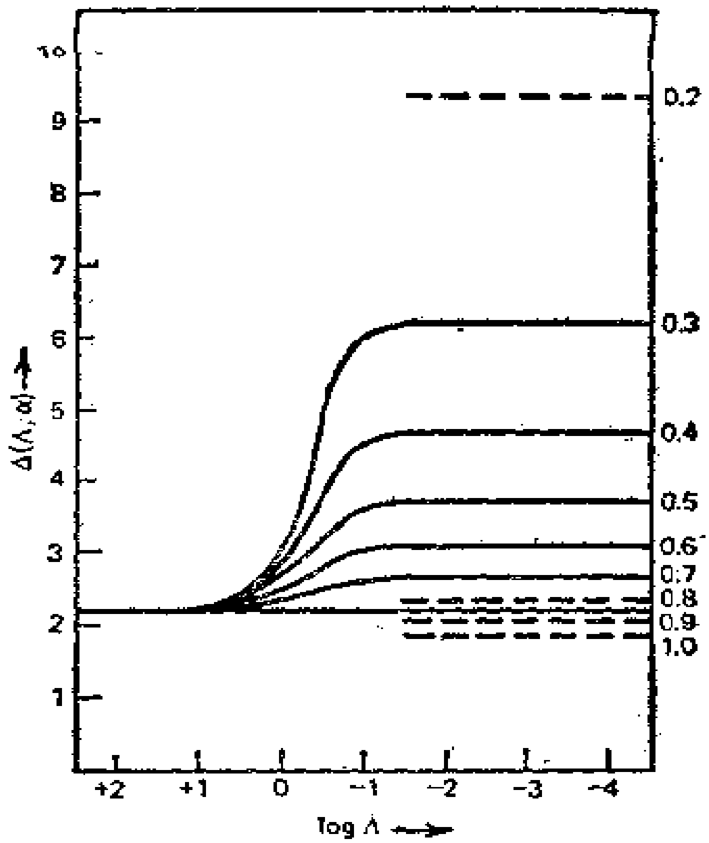


图 6.4.4　Δ(Λ, α)随Λ和α的变化。虚线表示完全不可逆反应。

$$\Delta(\Lambda,\ \alpha)=(E_{p/2}-E_p)\frac{nF}{RT}$$

〔引自H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem*, 59, 494(1955).〕

式用在 $t>\lambda$ 时的浓度-电势方程式中，而不是用（6.2.1）式。

6.5.1　能斯特体系

把（6.5.2）应用到能斯特体系的方程(5.4.6)而得到(6.2.3)，这里$S(t)$现在是

$$(t>\lambda)\quad S(t)=e^{\sigma t-2\sigma\lambda}\tag{6.5.3}$$

然后的推导同6.2节。反扫曲线的形状取决于换向电势E_λ，或者说取决于过了阴极峰多远才反回。但是，如果E_λ过阴极峰不少于$35/n$ mV，则反扫峰都有相同的形状，基本上是由一条形状与正向$i-E$曲线相象，只是电流轴反向的曲线和做基线使用的阴极波下降电流所组合而成。对于不同切断电势的典型$i-t$曲线示于图

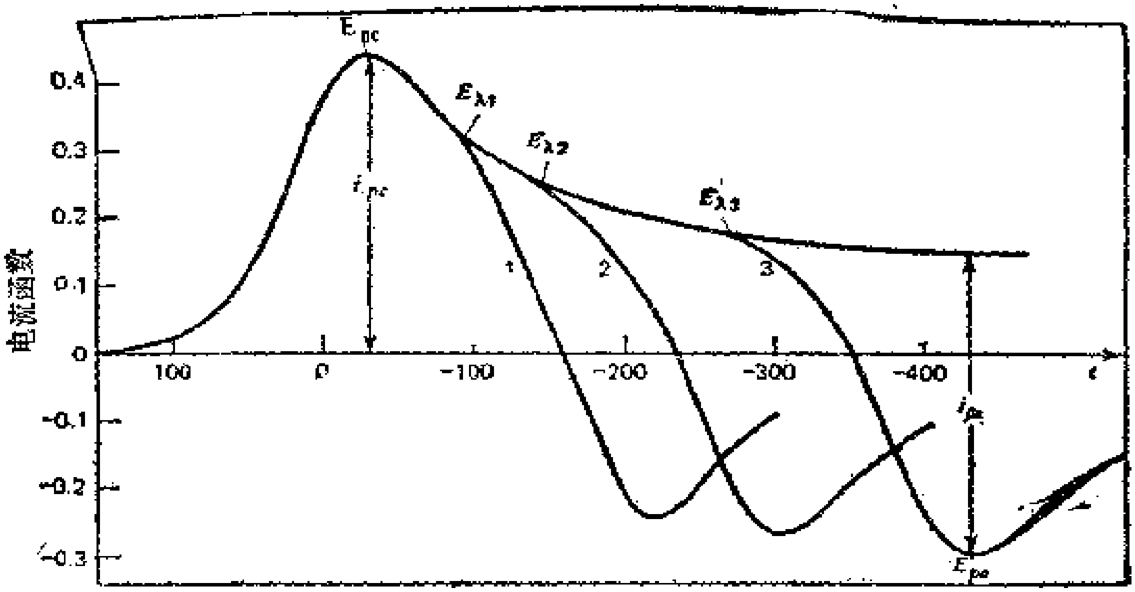


图 6.5.1 在不同E_λ值反向的循环伏安法图谱。用长图记录仪表示（i-t曲线）

6.5.1。这种类型的结果应当是在长图记录仪上记录的。较普遍的$i-E$的图示，在X-Y记录仪上得到，如图6.5.2所示。在这样的$i-E$曲线（循环伏安图谱）上所测之有趣的参数是峰电流之比值i_{pa}/i_{pc}，以及峰电势分离$E_{pa}-E_{pc}$。对于稳定产物的能斯特波，比值$i_{pa}/i_{pc}=1$，不管扫描速度如何，也不管E_λ（对于过E_{pc}后，$E_\lambda>35/n$ mV）和扩散系数如何，只要i_{pa}是从下降的阴极电流为基线而测得就行（见图6.5.1和6.5.2）。这个基线可以用第6.6节所描述的方法确定。应当指出，如果阴极扫描停住，使电流降到零（图6.5.2曲线4），则最终阳极$i-E$曲线在形状上就与阴极曲线相同，但它绘在i和E轴的相反方向上。这是由于阴极电流衰退到零造成了扩散层的O贫化，而R富集到浓度近于C_O^*，于是阳极扫描完全与在只含R的溶液中初次阳极扫描的结果相同。比值i_{pa}/i_{pc}偏离1表明电极过程中有动力学或别的什么复杂性。尼科尔森[9]提出，如果在测i_{pa}时准确的基线不能确定的话，可以根据（a）用零电流线为基线的未校正的阳极峰电流$(i_{pa})_0$（见图6.5.2曲线3），及（b）在E_λ处的电流$(i_{sp})_0$，通过下式算出比值：

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}=\frac{(i_{pa})_0}{i_{pc}}+\frac{0.485(i_{sp})_0}{i_{pc}}+0.086 \qquad (6.5.4)$$

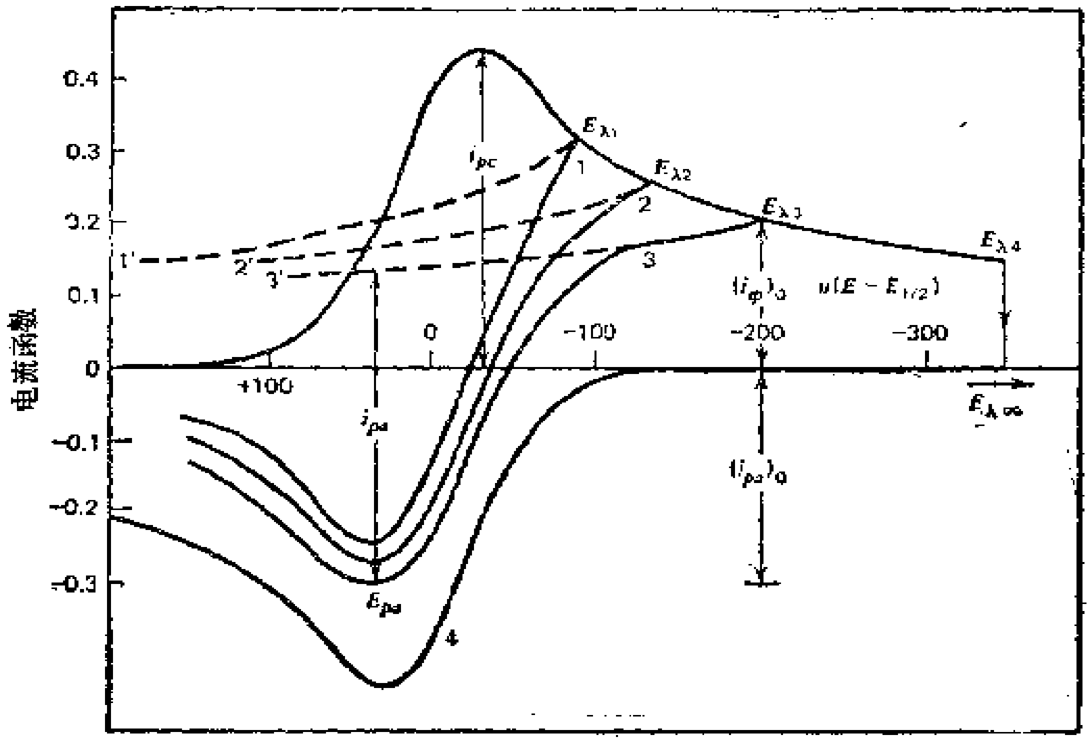


图 6.5.2　条件同图6.5.1的循环伏安图谱在X-Y记录仪上的（i-E）曲线。（1）的E_λ为$E_{1/2}$-90/n；（2）为$E_{1/2}$-130/n；（3）为$E_{1/2}$-200/n mV；（4）电势维持在$E_{\lambda4}$直到阴极电流衰退到零。〔这条曲线反映着整个E轴上的阴极i-E曲线，并绘出以$n(E-E_{1/2})=0$的标度。曲线（1），（2），（3）是这条曲线叠加到阴极i-E曲线的电流下降部分之结果〕

E_{pa}和E_{pc}之差（ΔE_p）是检测能斯特反应的一个有用判据。虽然ΔE_p与E_λ稍有关系，但它总是接近$2.3RT/nF$（或59/n mV，25℃）。在25℃下，作为E_λ函数，它的准确值列于表6.5.1。在重复循环时阴极峰电流下降，阳极峰电流却上升，直到得到稳态图为止。在稳态25℃下$\Delta E_p=58/n$ mV[5]。

6.5.2　准可逆反应

采用（6.5.2）和（6.5.3）给出的电势方式，根据第6.4节中线性扫描伏安法的方程式，可以推导准可逆电极反应的i-E曲线。

表 6.5.1 作为E_λ函数的能斯特波峰电势的分离①

$n(E_{pc}-E_\lambda)$ mV	$n(E_{pa}-E_{pc})$ mV
71.5	60.5
121.5	59.2
171.5	58.3
271.5	57.8
∞	57.0

① 引自文献（3）。

在这种情况下，波形和ΔE_p是v，k^0，α和E_λ的函数。但是，和前面一样，如果E_λ过了阴极峰不小于$90/n$ mV，则E_λ的影响很小。此时，曲线是无因次参数α和A的函数，且A（见方程式6.4.2）或等效参数ψ定义为❶

$$\psi = A\pi^{-1/2} = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{[D_O\pi v(nF/RT)]^{1/2}} \qquad (6.5.5)$$

典型的结果示于图6.5.3。但是，当$0.3<\alpha<0.7$时，ΔE_p值近于与α无关，只与ψ有关，典型的结果列于表6.5.2[9]。这个方法是

表 6.5.2 峰电势分离随动力学参数ψ(9)①的变化

ψ	$n(E_{pa}-E_{pc})$① mV	ψ	$n(E_{pa}-E_{pc})$① mV
20	61	1	84
7	63	0.75	92
6	64	0.50	105
5	65	0.35	121
4	66	0.25	141
3	68	0.10	212
2	72		

① 方程式6.5.5中的ψ被定义为当$E_\lambda=E_p-112.5/n$及$\alpha=0.5$时的值。
② $T=25$℃。

❶ 应当注意，（6.5.5）中的ψ与（6.4.4）中的$\psi(E)$不同。

很有用的，它可以通过测定ΔE_p随v的变化，再由此变化得出的ψ，来估算准可逆反应的k^0，它与6.4节所述的通过E_p随v的移动来确定电子传递的动力学联系非常密切。

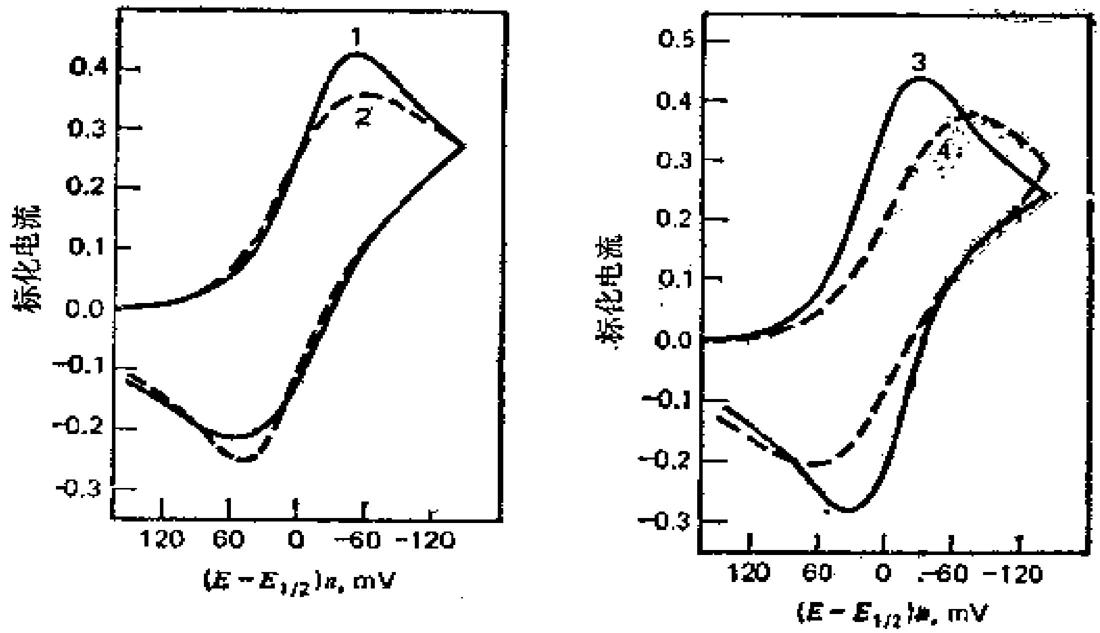


图 6.5.3 表示ψ和α对曲线形状影响的理论伏安图谱。曲线1：— $\psi=0.5, \alpha=0.7$； 曲线2：……$\psi=0.5$, $\alpha=0.3$； 曲线3：— $\psi=7.0$, $\alpha=0.5$； 曲线4：……$\psi=0.25, \alpha=0.5$
〔引自R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37, 1351(1965)〕

用这两种方法都必须保证未补偿的电阻R_u足够小，而它所造成的电压降（i_pR_u的量级）与由动力学效应引起的ΔE_p相比可以忽略。实际上，尼科尔森[9]曾指出，因为未补偿的电阻对ΔE_p-v行为的影响几乎与ψ相同。从ΔE_p-v图上并不能简单地区分出电阻的影响。当i_p值大并且k^0值也大时（ΔE_p的动力学效应只稍不同于可逆值），R_u的影响最严重。就是使用正反馈电路（第十三章），在非水溶剂中（如乙腈或四氢呋喃）有几欧姆的未补偿电阻是常有的事，在此条件下报导的一些研究都受到这个问题的损害。

6.6 多组元体系和多步骤电荷传递

两种物质O和O′接连还原的情景，在电势扫描的实验中要比第

5.6节叙述的电势阶跃实验（采样电流伏安法）中复杂[10,11]。和以前一样，我们讨论一下$O+ne \longrightarrow R$和$O'+n'e \longrightarrow R'$反应。如果O和O′的扩散独立地进行，它们的流量是叠加的，此混合物的$i-E$（或$i-t$）曲线是O和O′单独$i-E$曲线之加合（图6.6.1）。但应指出，i'_p的测量必须是把第一波电流下降部分作为基线。通常在混合物中此基线的求得是假定通过峰电势以后的电流与大幅度电势阶跃相仿，按$t^{-1/2}$下降。波尔赛（Polcyn）谢恩[11]曾提出两个可调整参数的方程式可以很好地与实验曲线拟合，由于这种拟合步骤取决于反应的可逆性，并且太严格，故不常用。莱因马思（Reinmuth）提出过一个得到基线的实验方法（未发表）。由于在电极上O的浓度在电势刚超过E_p就完全下降到零，故E_p以后的电流与电势无关。于是，如果单组元体系的伏安图谱在一个长图记录仪上记录（而不是在X-Y记录仪上记录），把电势扫描停止于过了E_p约$60/n$ mV处，而纸连续走动，那么，所得之电流-时间曲线将相当于电势扫描连续（直到一个新的波或底液出现还原）时的曲线。对一个两组元体系，这种技术可以确定第二个波的基线，即在第二个波脚以前

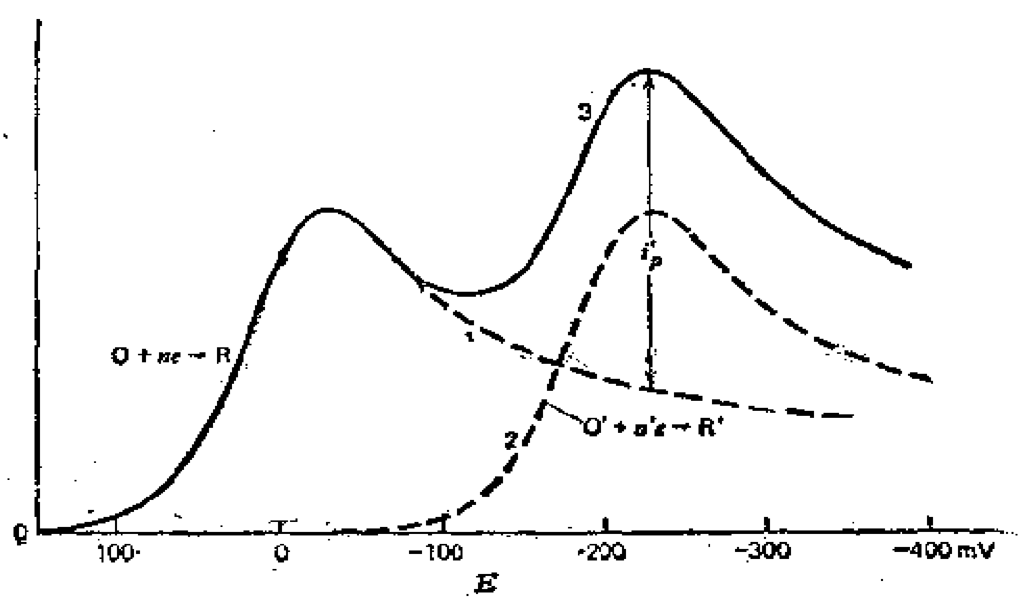


图 6.6.1　溶液（1）只有O；（2）只有O′；（3）O和O′的混合物的伏安图谱，且$n=n'$，$C_O^*=C_{O'}^*$，$D_O=D_{O'}$

扫描停止，记录 $i-t$ 曲线，然后再重复此实验（在搅拌溶液以后和停一会儿使其恢复到初始条件）。第二次实验在相同速度下进行并延续到第二个峰以后（图6.6.2）。另一个实验方法和前面一样，过了E_p就停止扫描，使电流下降到较小的值（于是 O 在电极附近贫化或O的浓度梯度在电极附近趋于零）。然后再继续扫描，以电势轴为基线测得i_p'(图6.6.3)。应用这个方法要求没有对流的条件（溶液平静而无振动，封闭好的电极要放置好，使之无密度梯度发生等。见第7.3.6节），这是由于电流下降等待的时间足够长的缘故（近于20～50倍的过峰的时间）。

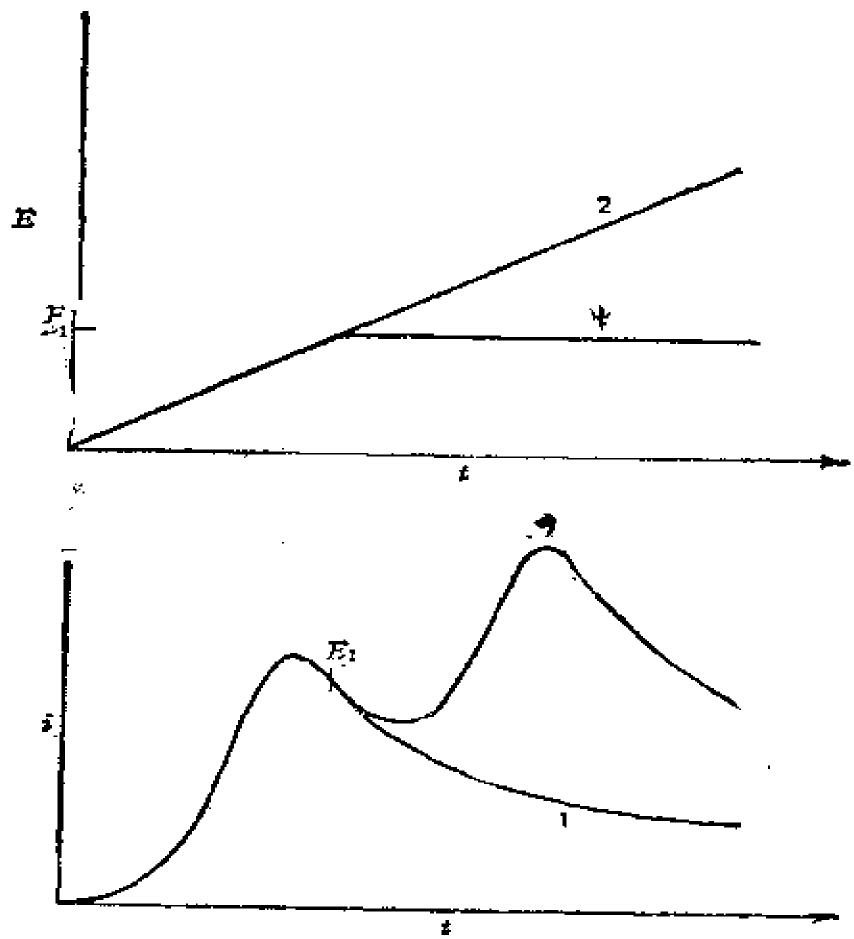


图 6.6.2 测第二波的i_p'时求得基线的方法。上曲线：电势程序；下曲线：得到的伏安图谱，其曲线 1 是电势在E_1停止，曲线 2 是连续电势扫描。体系同图6.6.1

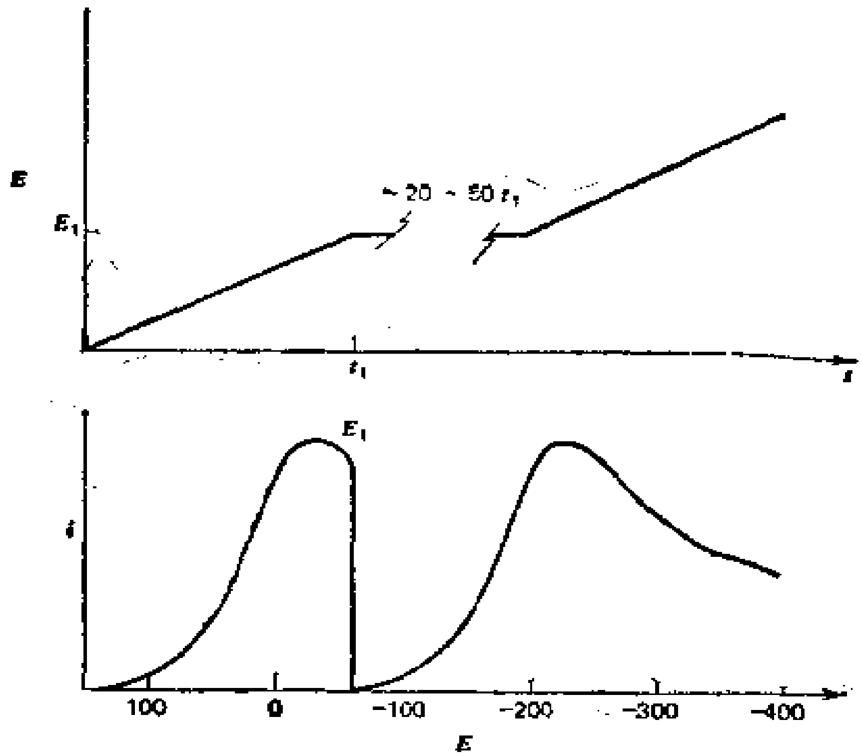


图 6.6.3　使第一波电流衰退后开始第二波扫描的方法。上曲线：电势程序；下曲线：得到的伏安图谱。体系同6.6.1

对于物质O的分步还原，即$O+n_1e \longrightarrow R_1(E_1^0)$，$R_1+n_2e \longrightarrow R_2(E_2^0)$，与这种情况相似，但更为复杂。如果$E_1^0$和$E_2^0$分离得很好，$E_1^0>E_2^0$（即O在$R_1$前还原）可观察到两个分离波。第一个波相当于在$n_1$电子反应中O还原到$R_1$，当波过去以后，$R_1$扩散到溶液中。在第二个波，O在电极上以$(n_1+n_2)$电子反应连续还原和$R_1$扩散回到电极在$n_2$电子反应中还原。这种情况的伏安图谱象图6.6.1。一般说来，$i-E$曲线的本质取决于$\Delta E^0(=E_2^0-E_1^0)$，每一步的可逆性，以及n_1和n_2。对不同ΔE^0值的两个单电子步骤的体系计算的循环伏安图谱示图6.6.4。当ΔE^0在0～100mV之间时，独立的波合并为一个宽波，它的E_p与扫描速度无关。当$\Delta E^0=0$时，出现一个单峰，峰电流在1e和2e单一步骤反应之间，$E_p-E_{p/2}=21$mV。当$\Delta E^0>180$mV时（即第二步比第一步还容易）观察到直接2e还原单一峰$(O+2e \longrightarrow R_2)$的特征（即$\Delta E_p=2.3RT/2F$）。当$\Delta E^0=$

$-(2RT/F)\ln 2=-35.6\mathrm{mV}(25℃)$发生一个有意思的特殊情况。当在O上可还原的基团之间没有相互作用，而加入第二个电子的额外的困难纯粹是由于统计因素造成时，就会出现这个ΔE^0值[12]。在这些条件下，虽然事实上完全是两个淹没的单电子传递，但所观察到的波具有一电子传递的全部特点。同样的概念可以推广到含有k当量的、互不作用的、可还原中心的分子的还原（例如可还原的聚合物）。对于这种情况，在第一和第k个电子传递之间ΔE^0为

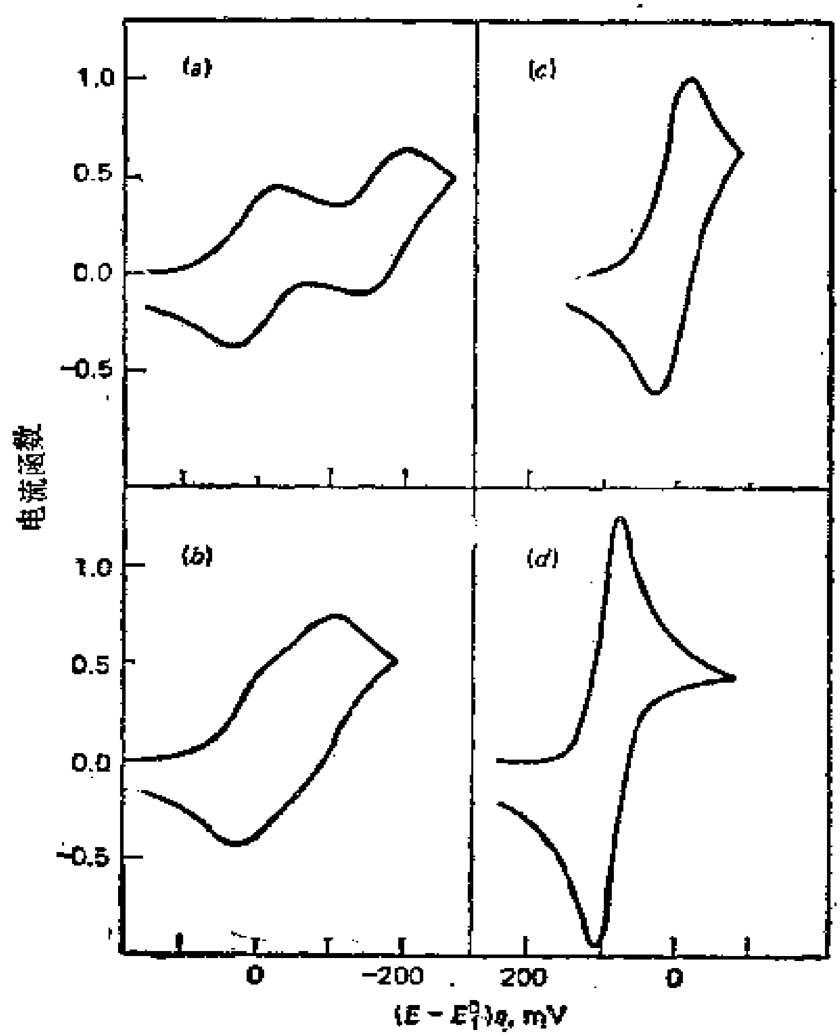


图 6.6.4　可逆体系的循环伏安图谱。电流函数与（6.2.16）定义的$\chi(z)$相似。$n_2/n_1=1.0$。（a）$\Delta E^0=-180\mathrm{mV}$。（b）$\Delta E^0=-90\mathrm{mV}$。（c）$\Delta E^0=0\mathrm{mV}$。（d）$\Delta E^0=180\mathrm{mV}$
〔引自D. S. Polcyn and I. Shain, *Anal. Chem*, 38, 370(1966).〕

$$E_k^0 - E_1^0 = -\left(\frac{2RT}{F}\right)\ln k \tag{6.6.1}$$

且还原波此时包括 k 个淹没的波，看上去仍象一个单电子波[13]。从这些讨论清楚地看到，对于两个单电子的传递反应ΔE比$-(2RT/F)\ln 2$正，表现为正的相互作用（即第二个电子传递受第一个的协助），而ΔE^0值负于$-(2RT/F)\ln 2$表示一个负的相互作用。对于几种情况的理论处理的更全面讨论，其中还包括不可逆电子传递，由波尔赛和谢恩给出[11]。

线性扫描和循环伏安法曾用在许多电化学体系的基础研究和分析之中。例如，这种技术可以用于体内监控肾和脑中物质[14]。典型的实例是用微型碳膏电极研究鼠脑中的抗坏血酸，如图6.6.5所示。这种技术在电极反应机理（第十一章）和吸附物质（第十二章）的研究中是特别有力的工具。

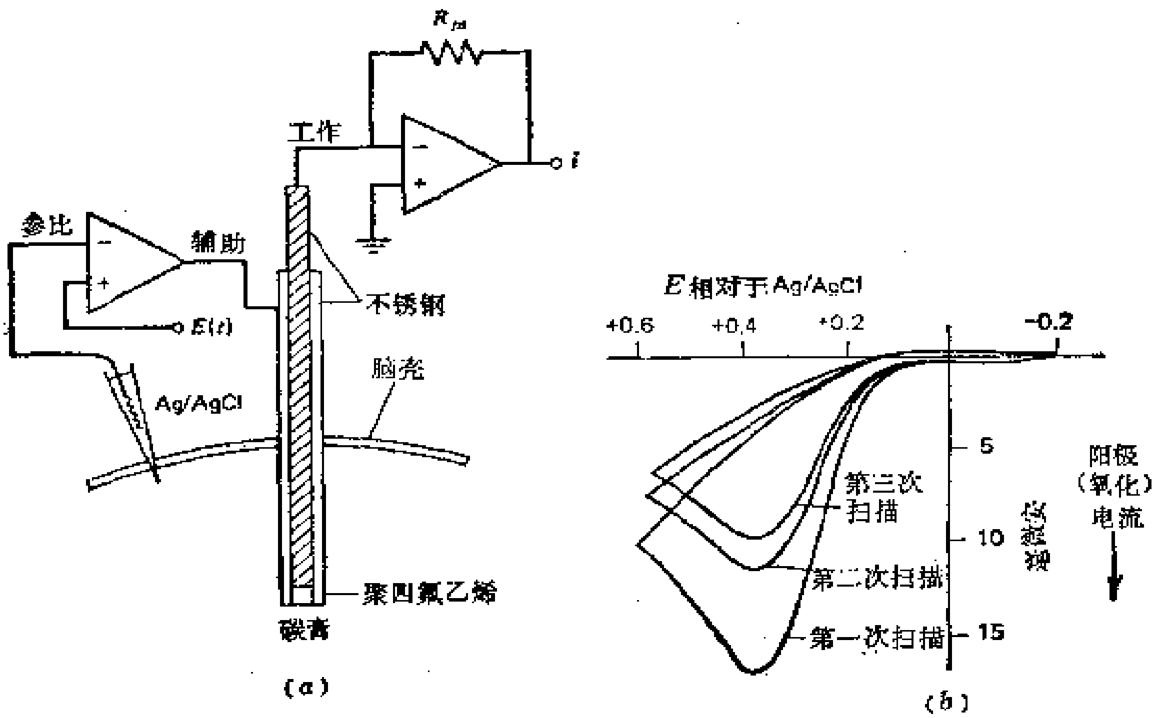


图 5.6.5　循环伏安法用于体内分析脑组织。(a) 碳膏工作电极，不锈钢辅助电极（18-标准管），Ag/AgCl参比电极，以及伏安测量的其它设备。(b) 放在麻醉鼠的尾核中的碳膏电极上抗坏血酸氧化的循环伏安图谱
〔引自P. T. Kissinger, J. B. Hart, and R. N. Adams, *Brain Res*, 55, 20(1973).〕

6.7 卷积或半积分技术

6.7.1 原理和定义

对线性电势扫描数据进行恰当的处理，伏安 $i-E$（或 $i-t$）曲线可以变换为非常象稳态伏安曲线的形式，这对进一步处理数据常常是较方便的。这种变换采用卷积原理（A.1.21），借助数字计算机处理和采集数据的效益实现这种变换是不困难的。对于半无限线性扩散条件，若物质O初始存在浓度为C_O^*，则解扩散方程式对任何电化学技术都得到一个表达方式（见方程式6.2.4到6.2.6）

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{1}{nFAD_O^{1/2}}\left[\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^t\frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}}du\right] \tag{6.7.1}$$

如果方括弧中的项表示一个实验$i(t)$数据特殊的（卷积）变换，并把它定义为$I(t)$，则方程式（6.7.1）成为[15]

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{I(t)}{nFAD_O^{1/2}} \tag{6.7.2}$$

式中

$$I(t)=\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^t\frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}}du \tag{6.7.3}$$

根据里曼-利奥维尔（Riemann-Liouville）算符的普遍意义，这个积分可以作为由$d^{-1/2}/dt^{-1/2}$算符所产生的$i(t)$的半积分来考虑，于是[16,17]

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}\,i(t)=m(t)=I(t) \tag{6.7.4}$$

表示方程式（6.7.3）中积分的$m(t)$和$I(t)$在讨论这种变换技术时都用到过。虽然，卷积[15]和半积分[16,17]的方法都是相同的。因此，变换所得的电流的数据，可以直接通过式（6.7.2）获得$C_O(0,t)$。在$C_O(0,t)=0$的条件下（即在纯扩散控制条件下），$I(t)$达到极限值或极大值I_l［或在半积分符号中采用$m(t)_{max}$］，这里

$$I_l = nFAD_O^{1/2}C_O^* \tag{6.7.5}$$

或

$$C_O(0,t) = \frac{[I_l - I(t)]}{nFAD_O^{1/2}} \tag{6.7.6}$$

应当指出，用变换所得电流的这种表达式和以真实电流表示的稳态浓度（1.4.11）之间是有相似性的。对于物质R也类似，假定初始

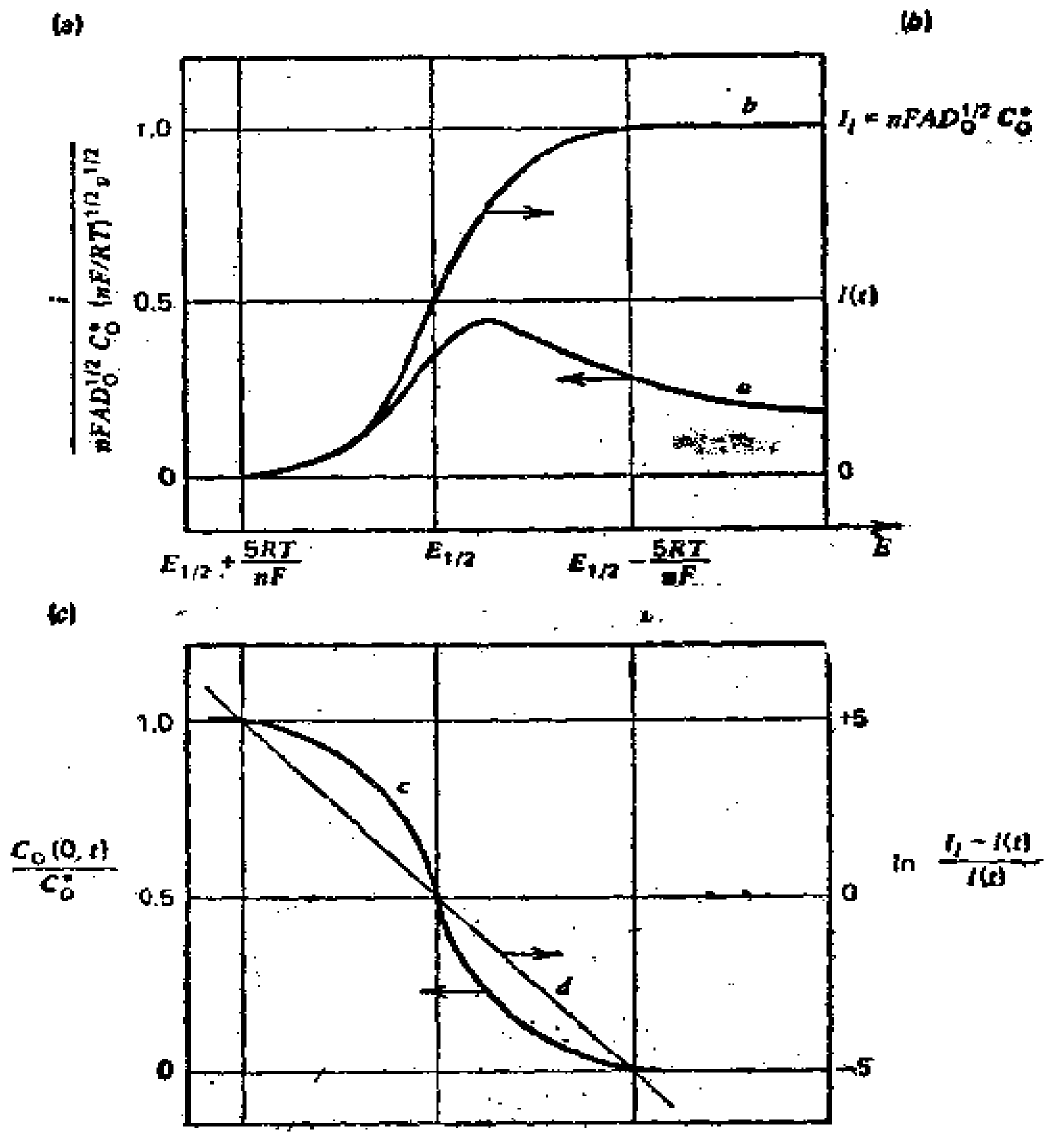


图 6.7.1 i, I, $C_O(0,t)/C_O^*$和$\ln[(I_l - I)/I]$随E的变化
〔引自J. C. Imbeaux and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 44, 169(1973).〕

R并不存在，则同样结果的公式是（见方程式6.2.9）

$$C_R(0,t)=\frac{I(t)}{nFAD_R^{1/2}} \tag{6.7.7}$$

我们强调一点，这些方程式对于任何形式的信号激励在任何电化学应用技术中，只要在上述条件下（半无限扩散，无迁移，无对流等）它们就都是成立的，而且不用假设电荷传递反应的可逆性，甚至不管$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$与E有什么样的关系。因此，用任何信号最终使$C_O(0,t)$变为零，变换所得的电流$I(t)$都将达到极限值I_l，从而可借助（6.7.5）式确定C_O^*[17]。如果电子传递反应是能斯特的，则直接应用（6.7.6）和（6.7.7）式可得

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{I_l-I(t)}{I(t)} \tag{6.7.8}$$

式中$E_{1/2}=E^{0'}+(RT/2nF)\ln(D_R/D_O)$。这个表达式在形式上与稳态或采样电流的$i-E$曲线相同（方程式1.4.16和5.4.22）。于是，对线性电势扫描$i-E$响应进行变换，就会把有峰的$i-E$曲线变为与极谱图相象的S形曲线（图6.7.1）。

6.7.2 电流的变换-$I(t)$的计算

虽然近似I（t）的模拟电路曾经被提出过[18]，但这个函数的计算一般是用数值积分技术通过计算机来完成的。为了此计算曾提出几种不同的算法[19,21]。$i-t$数据一般在$t=0$和$t=t_f$之间分隔为N个相等的时间间隔，以j作脚注，这样$I(t)$成为$I(k\Delta t)$（此处k在0到N之间变化，相应为$t=0$和$t=t_f$；$\Delta t=t_f/N$）(图6.7.2)。可以由$I(t)$定义直接得出的一种方便的算法为[19]

$$I(t)=I(k\Delta t)=\frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{j=i}^{j=k}\frac{i\left(j\Delta t-\frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t}{\sqrt{k\Delta t-j\Delta t+\frac{1}{2}\Delta t}} \tag{6.7.9}$$

它可以采用$t=k\Delta t$和$u=j\Delta t$，并在每一个区间中点测i而得到。这可以简化为

$$I(k\Delta t)=\frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{j=1}^{j=k}\frac{i\left(j\Delta t-\frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t^{1/2}}{\sqrt{k-j+\frac{1}{2}}}\qquad(6.7.10)$$

对计算机处理特别方便的另一个算法是

$$I(k\Delta t)=\frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{j=1}^{j=k}\frac{\Gamma\left(k-j+\frac{1}{2}\right)}{(k-j)!}\Delta t^{1/2}i(j\Delta t)\qquad(6.7.11)$$

式中$\Gamma(x)$是x的Gamma函数，$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\pi^{1/2}$，$\Gamma(3/2)=1/2\pi^{1/2}$，$\Gamma(5/2)=\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\pi^{1/2}$ 等。以定积分数值计算的标准方法为基础的一些其它方法也曾经用过[15~17,20,21]。

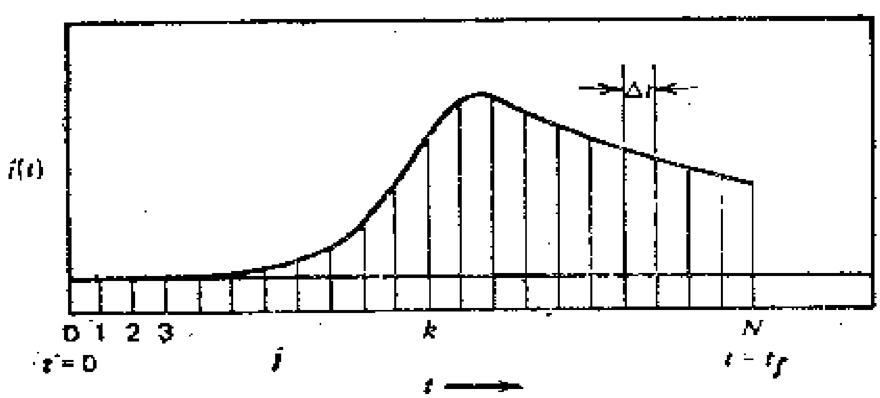


图 6.7.2 当数字计算$I(t)$时，$i(t)$对t〔或对$E(t)$〕实验曲线的分割

6.7.3 不可逆和准可逆反应

完全不可逆反应的卷积形式可直接仿效 i–E 表达式，即方程(3.3.14)，只是没有逆反应：

$$i=nFAk^0C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}\qquad(6.7.12)$$

而$C_O(0,t)$用方程式（6.7.6）表示。于是[15]

$$i(t)=k^0D_O^{-1/2}[I_l-I(t)]e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}\qquad(6.7.13)$$

或

$$E=E^{0'}-\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{D_O^{1/2}}{k^0}-\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{i(t)}{I_l-I(t)} \quad (6.7.14)$$

对于准可逆反应应用全方程（3.3.14），并结合方程式（6.7.6）和（6.7.7）可得到

$$i(t)=k^0\{D_O^{-1/2}[I_l-I(t)]e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}-D_R^{-1/2}I(t)e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}\} \quad (6.7.15)$$

$$i(t)=k^0D_O^{-1/2}e^{-\alpha nf(E-E^{0'})}\{I_l-I(t)[1+\xi e^{nf(E-E^{0'})}]\} \quad (6.7.16)$$

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{k^0}{D_O^{1/2}}+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{\{I_l-I(t)[1+\xi e^{(nF/RT)(E-E^{0'})}]\}}{i(t)} \quad (6.7.17)$$

式中 $\xi=(D_O/D_R)^{1/2}$。

在推导（6.7.14）和（6.7.17）式时，我们假设对于电子传递速度常数的巴特勒-沃尔默（Butler-Volmer）公式是适用的[如在（3.3.12）和（3.3.13）式所给出的那样，它导出了（3.3.14）式的i-E特性曲线]。的确，这个假设（或用某些其它模型）在对具体的电化学方法推导方程式以前是必要的。但是，用卷积方法这个假设就不必要了。速度定律可以写成普遍形式[22]：

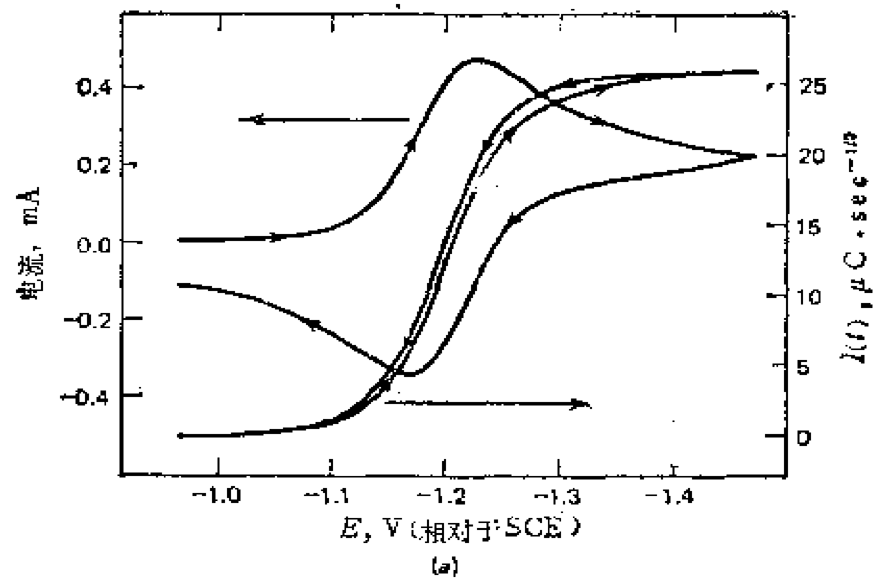
$$i(t)=nFAk_f(E)[C_O(0,t)-C_R(0,t)\,e^{(nF/RT)(E-E^{0'})}] \quad (6.7.18)$$

式中$k_f(E)$是和电势有关的正反应速度常数。于是用（6.7.6）和（6.7.7）式，

$$\ln k_f(E)=\ln D_O^{1/2}-\ln\left\{\frac{I_l-I(t)[1+\xi e^{(nF/RT)(E-E^{0'})}]}{i(t)}\right\} \quad (6.7.19)$$

根据（6.7.19）或者完全不可逆还原等效表达式$\{\xi\exp[(nF/RT)\times(E-E^{0'})]\ll1\}$

$$\ln k_f(E)=\ln D_O^{1/2}-\ln\frac{[I_l-I(t)]}{i(t)} \quad (6.7.20)$$



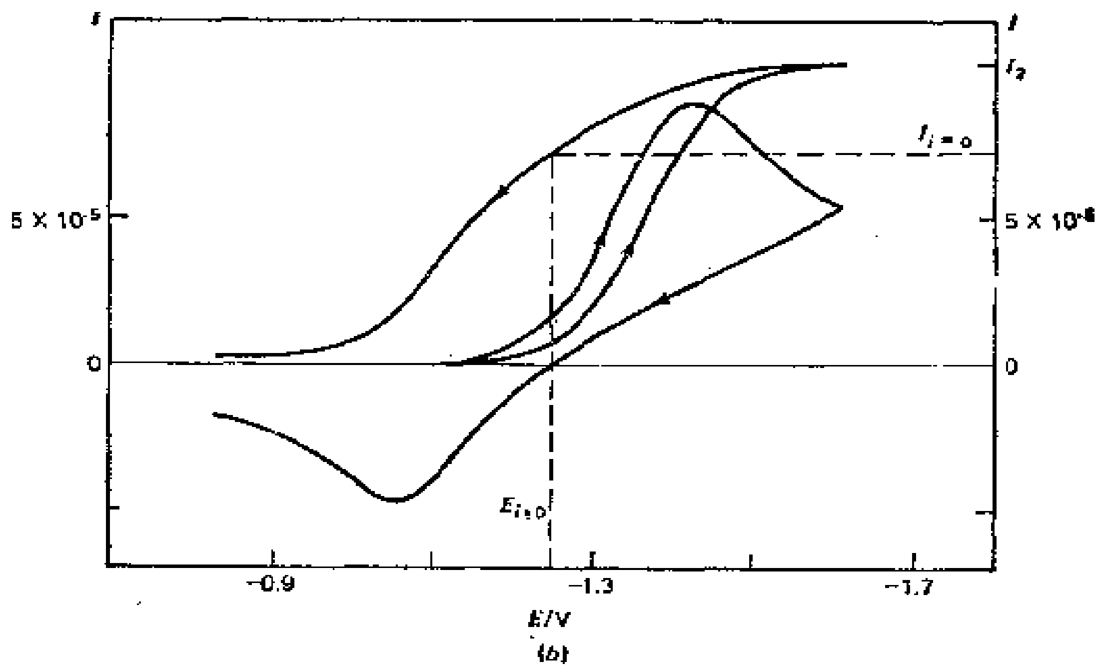


图 6.7.3 (a) 在含0.2MTEAP的乙腈中1.84mM对硝基甲苯，在HMDE上，v=50V/*sec*的实验的循环伏安图谱及其卷积引自P. E. Whitson, H. W. Vanden Born, and D. H. Evans, *Anal. Chem*, 45, 1298(1975).〕。(*b*) 在含0.1MTBAI的DMF中0.5mM特硝基丁烷，在v=17.9V/sec，对于准可逆体系$E_{1/2}$由下式确定

$$E_{1/2}=E^0-(RT/F)\ln[(I_l-I_{i=0})/I_{i=0}]$$

的实验的循环伏安图谱及其卷积〔引自J. M. Saveant and D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 57(1975).〕

来分析线性电势扫描实验得到在不同 v 下 $\ln k_f(E)$ 是E的函数。如果纯巴特勒-沃尔默动力学可用的话，那么$\ln k_f(E)$对E作图应为一直线，斜率为$\alpha nF/RT$。在分析特硝基丁烷在质子惰性溶剂中的电还原实验数据时，萨维特（Saveant）和特恩尔（22）（Tessier）指出，若偏离直线很厉害（双层影响做必要的校正以后），说明的确象其它电子传递理论所预料的那样，α 值是与电势有关的。

6.7.4 应　　用

应用卷积技术处理线性扫描数据（也可能应用在其它电化学技术中）有许多优点。在循环伏安实验中对一个可逆反应，$I(t)$对E的曲线在正向扫描和反向扫描时是重叠的，且在足够正的电势下$I(t)$回到零〔此处$C_R(0,t)=0$〕，这种行为由实验所证明[15,21,23]（图6.7.3 a）。但是对准可逆反应，正向和反向$I(t)$曲线不一致（图6.7.3 b）。可以把这个效应归因于E_{pc}和E_{pa}离开了它的可逆值。在这样的体系中得到可逆的$E_{1/2}$的办法示于图6.7.3 b[22]。

对未补偿电阻R_u的校正，对$I(t)-E$曲线比对$i(t)-E$曲线更简单，因为R_u影响的是电极上电势扫描的线性度（见第6.2.4节）。对$I(t)-E$曲线，可以简单地用$E'=E+iR_u$代替所用的电势E来进行校正[12,21,23]。

校正$I(t)$曲线的充电电流的办法在文献（23）中给出。对于没有电活性化合物时空白实验的充电电流i_c^b是

$$i_c^b=\frac{-C_d dE'}{dt} \tag{6.7.21}$$

C_d是与电势有关的电容(μF)，E'是已校正了R_u的电势：

$$E'=E+i_c^bR_u=E_i-vt+i_c^bR_u \tag{6.7.22}$$

因此

$$C_d(E')=\frac{i_c^b}{v-R_u(di_c^b/dt)} \tag{6.7.23}$$

这样，如果知道R_u，测出i_c^b和di_c^b/dt就可以计算$C_d(E')$。当物质O加入溶液后，总电流i_t是

$$i_t = i_f + i_c \qquad (6.7.24)$$

由于O的存在，i_c可以与i_c^b不同。但是，仍然正确的是

$$i_c = \frac{-C_d dE'}{dt} \qquad (6.7.25)$$

$$E' = E - vt + i_t R_u \qquad (6.7.26)$$

最终

$$i_f = i_t - C_d v + C_d R_u \left(\frac{di_t}{dt} \right) \qquad (6.7.27)$$

假设C_d与电势的函数关系和空白实验中所测定的一样。在计算机上用（6.7.27）式对i_t校正C_d得i_f，然后再进行卷积。

卷积方法在一定程度上简化关于耦联化学反应的电极过程数据的处理[15]，并有效地应用于分析之中[17]。当然，实验的i–E曲线的人工数字化是很费时的，即使在单独的计算机上对采集的数字化的数据进行后处理也是不方便的。但是，廉价小型计算机和微处理机的发展可导致仪器的改进，使数据的获得和处理可以在电化学实验当中完成。这种仪器的普遍应用无疑地将对卷积及其它变换技术的应用是一种促进。

6.8 参考文献

1. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327 (1948).
2. A. Sevcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 13, 349 (1948).
3. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
4. W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6358 (1957).
5. H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 59, 494 (1955).
6. Y. P. Gokhshtein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 126, 598 (1959).
7. J. M. Savéant, *Electrochim. Acta*, 12, 999 (1967).
8. W. M. Schwarz and I. Shain, *J. Phys. Chem.*, 70, 845 (1966).
9. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 38, 1351 (1965).
10. Y. P. Gokhshtein and A. Y. Gokhshtein, in "Advances in Polarography," I. S. Longmuir, Ed., Vol. 2, p. 465, Pergamon Press, New York, 1960; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 128, 985 (1959).
11. D. S. Polcyn and I. Shain, *Anal. Chem.*, 38, 370 (1966).
12. F. Ammar and J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 47, 215 (1973).
13. J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4248 (1978).
14. P. T. Kissinger, J. B. Hart, and R. N. Adams, *Brain Res.*, 55, 20 (1973).
15. J. C. Imbeaux and J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 44, 1969 (1973).

16. K. B. Oldham and J. Spanier, *ibid.*, **26**, 331 (1970).
17. K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, **44**, 196 (1972).
18. K. B. Oldham, *ibid.*, **45**, 39 (1973).
19. R. J. Lawson and J. T. Maloy, *ibid.*, **46**, 559 (1974).
20. J. H. Carney and H. C. Miller, *ibid*, **45**, 2175 (1973).
21. P. E. Whitson, H. W. Vanden Born, and D. H. Evans, *ibid.*, **45**, 1298 (1975).
22. J. M. Savéant and D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 57 (1975).
23. L. Nadjo, J. M. Savéant, and D. Tessier, *ibid.*, **52**, 403 (1974).

6.9 习　　题

6.1 由（6.2.4）和（6.2.5）式推导（6.2.6)式。

6.2 用表6.3.1中的数据绘出线性电势扫描伏安图谱，即某些K°值下的$\sqrt{\pi}\,\chi(bt)$对电势的图。其$\alpha=0.5$，$T=25$℃，$n_a=1$，$v=100$mV/sec和$D_0=10^{-5}$cm²/sec。把此结果与图6.2.1中所示的能斯特反应的这种结果进行比较。

6.3 米勒（T. R. Mueller）和亚当斯（R. N. Adams)（见R. N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes," Marcel Dekker, New york, 1969, p. 128)提出，通过测量能斯特线性电势扫描伏安曲线的$i_p/v^{1/2}$和在同一溶液及同一电极上用电势阶跃实验求得$it^{1/2}$的极限值，可以在不知道A，C_0^*或D_0的情况下确定电极反应的n值。对此情况进行论证。为什么这种方法对不可逆反应不适宜？

6.4 邻联二茴香胺（0-DIA）的氧化是$2e$的能斯特反应。当$2M\,H_2SO_4$溶液中（o-DIA）为2.27mM时，在面积为2.73mm²的碳膏电极上，用0.500V/min的扫描速度，$i_p=8.19\mu$A。计算（o-DIA）的D值。当$v=100$mV/sec时所预期的i_p是多少？当$v=50$mV/sec，且（o-DIA）为8.2mM时所得之i_p是多少？

6.5 图6.9.1绘出了二苯甲酮（BP）和三对甲苯基胺（TPTA)在乙腈的1mM的溶液中得到的循环伏安图谱。在乙腈的工作范围内，BP可以还原，TPTA可以氧化。但是，BP不能氧化，TPTA不能还原。扫描是从0.0V（相对QRE）开始先向正的电势扫。在此伏安图谱的形状下说明

（a）在+0.5或1.0V之间和−1.5和−2.0V之间伏安特性是由什么适当的电极反应产生。评述与这些电极反应相关的异相和均相动力学。

（b）为什么在0.7和1.0V（相对QRE）之间出现电流下降？

（c）在−1.0V（相对QRE）阳极和阴极电流由何构成？

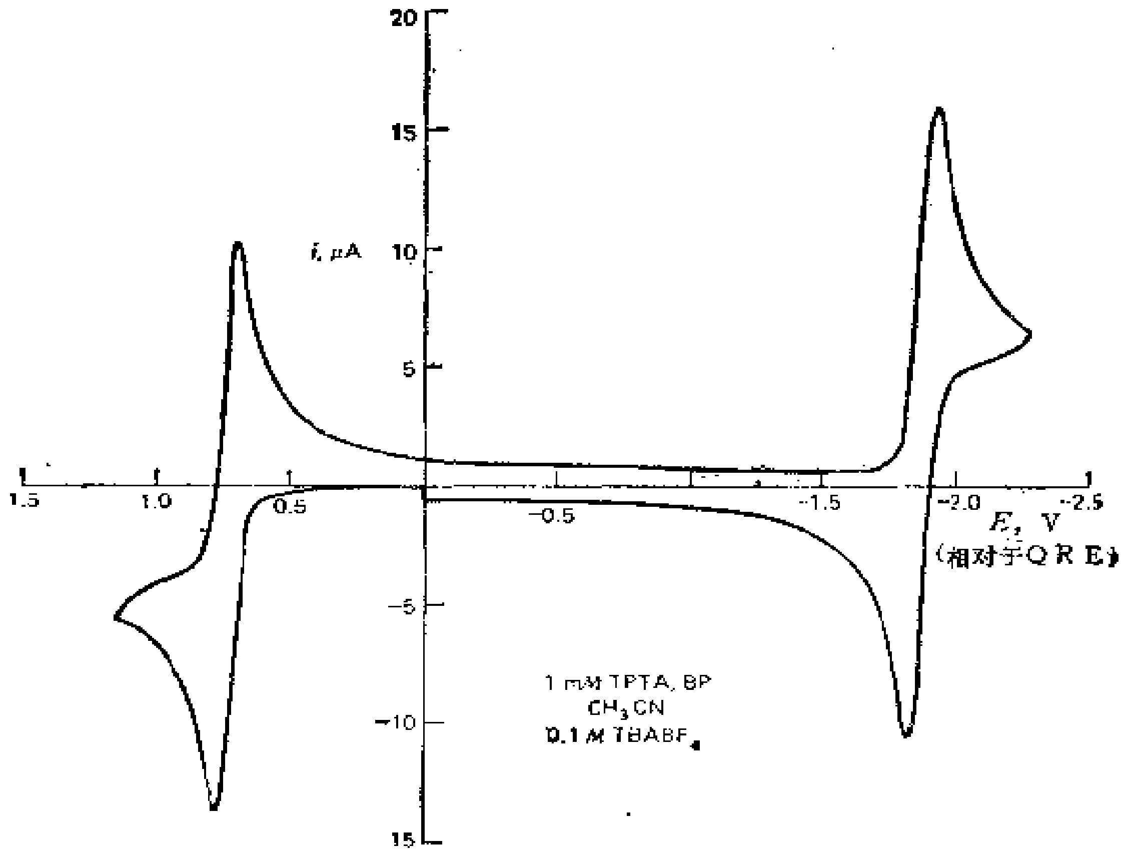
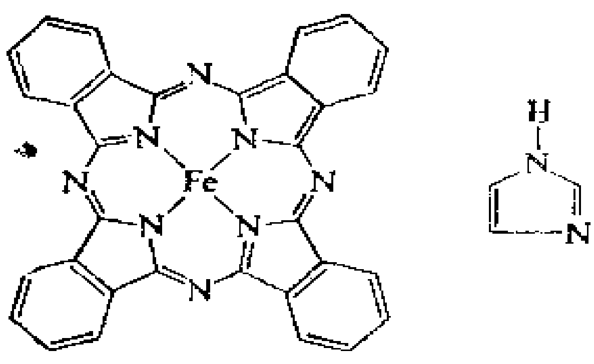


图 6.9.1　乙腈中二苯甲酮和三对甲苯基胺的循环伏安图谱。

〔引自P. R. Michael, PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign(1977)〕



铁酞菁 FePc　Im

6.6　卡迪什（K. M. Kadish），博顿利(L. A. Bottomley)和秦(J. S. Cheng)提供了一个研究Fe(II)酞菁（FePc）和各种氮碱诸如咪唑（Im）相互作用的结果。

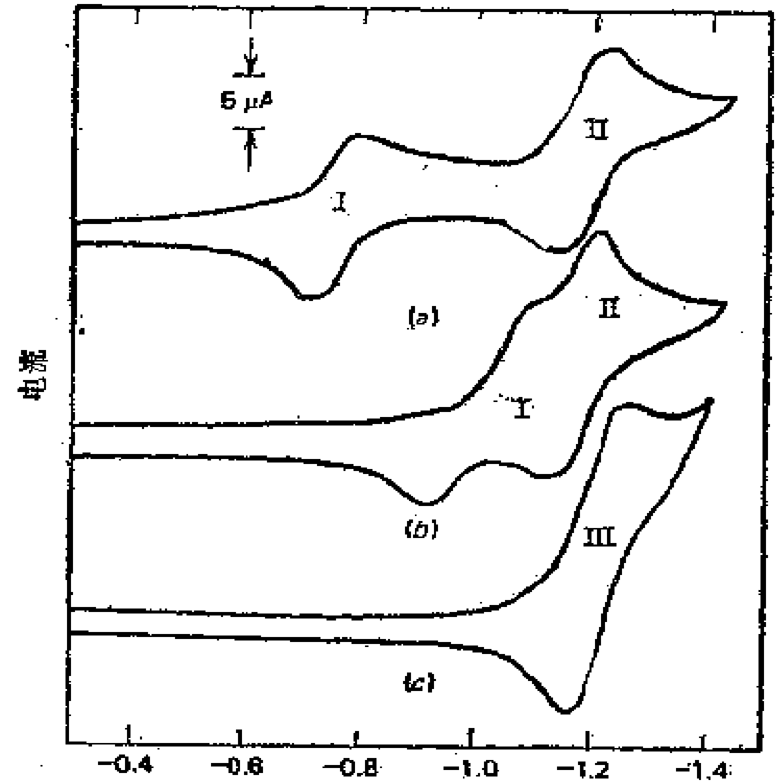


图 6.9.2 在含0.1MTEAP的Me_2SO/咪唑混合物中1.18mMFePc的循环伏安图谱。扫描速度为0.100V/sec，咪唑浓度：(a)0.00M；(b)0.01M；(c)0.95M。〔引自K. M. Kadish, L. A. Bottomley, and J. S. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2731(1978) Copyright (1978).〕

此工作是在含0.1M高氯酸四乙胺（TEAP）的二甲亚砜(DMSO)中进行。在图6.9.2中给出一些结果。在（a）中，偶Ⅰ和偶Ⅱ都表现出峰电势和电流函数不随扫描速度而变化。解释在加入咪唑前后体系的伏安特性。

6.7 讨论在质子惰性溶剂中，诸如吡啶或乙腈中分子氧的电化学还原。通常，循环伏安图谱与图6.9.3相象。极谱图（在DME上)给出斜率为63mV的E对$\log[(i_d-i)/i]$的线性图。在−1.0V（相对SCE)的还原产物有ESR信号。若少量添加甲醇，则循环伏安图谱向正电势移动，正向峰的数值提高，反向峰消失。这种趋势随甲醇浓度的提高不断加剧，直至达到一种极端情况，即还原在−0.4V（相对SCE）下进行。在此极端条件下极谱图的高度是无甲醇的溶液的两倍，且波斜率是78mV。

（a）鉴别在无甲醇溶液中的还原产物。

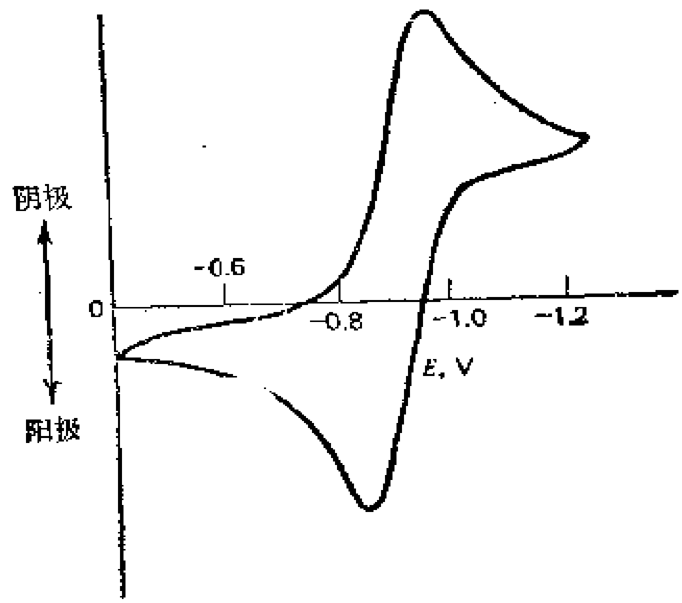


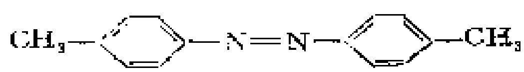
图6.9.3在静止汞滴电极上，吡啶－0.2*M* 高氯酸四正丁基胺(TBAP)中氧的循环伏安图谱。频率0.1cps
[引自M. E. Peover and B. S. White, *Electrochim. Acta*, 11,1061(1966).]

(b) 鉴别在含甲醇溶液中极端条件下的还原产物。

(c) 评述无甲醇溶液中电荷传递的动力学。

(d) 解释伏安法和极谱响应。

6.8 在下述条件研究了偶氮甲苯的循环伏安法：



偶氮甲苯

溶液：*N*,*N*-二甲基甲酰胺，其中含0.10*M*高氯酸四正丁基胺为支持电解质，以及0.68m*M*的偶氮甲苯；工作电极：平板铂圆盘，1.54mm^2；参比电极：SCE；温度：25℃。

典型的循环伏安图谱示于图6.9.4，且所得之数据列于下表：

扫描速度 (mV/sec)	第一波①				第二波		
	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	$-E_{pc}$ (V相对SCE)	$-E_{pa}$	i_{pc} (μA)	$-E_{pc}$ (V相对SCE)	$-E_{p/2}$
430	8.0	8.0	1.42	1.36	7.0	2.10	2.00
298	6.7	6.7	1.42	1.36	6.5	2.09	2.00
203	5.2	5.2	1.42	1.36	4.7	2.08	2.00
91	3.4	3.4	1.42	1.36	3.0	2.07	1.99
73	3.0	2.9	1.42	1.36	2.8	2.06	1.98

① 过E_{pc}100mV后扫描反向。

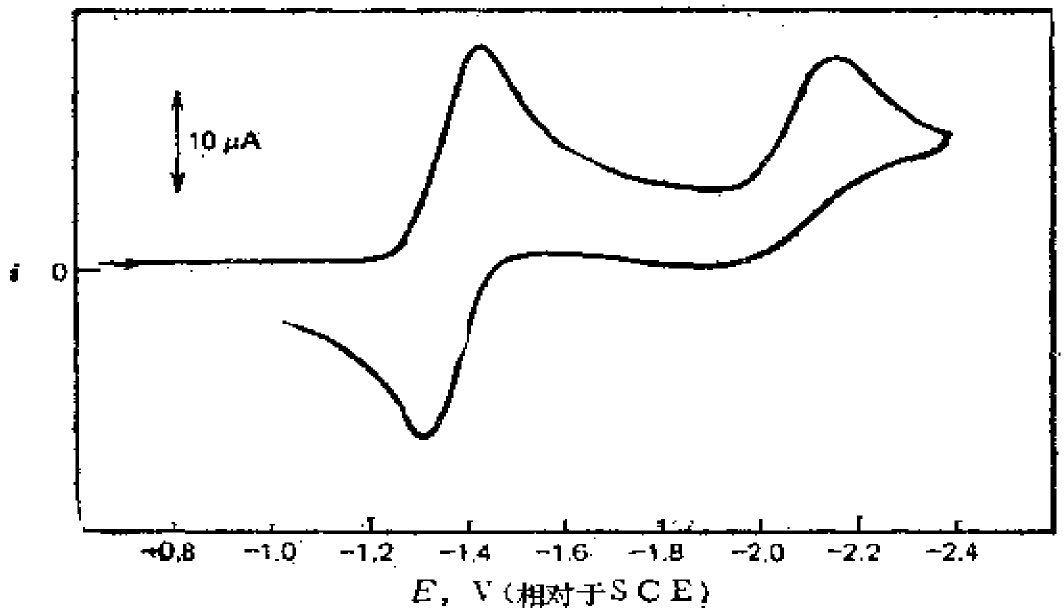
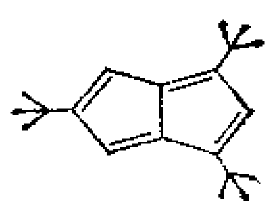


图 6.9.4 偶氮甲苯在N,N-二甲基甲酰胺中的循环伏安图谱
〔引自J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 90,1979(1968).〕

电量法表明，第一个还原步骤是一电子参加。研究这一组数据并讨论一下在有关反应可逆性，产物稳定性，扩散系数等等方面都能获得一些什么信息。（这是一组真实数据，因此，并不期望一些数字必须准确与理论处理一致。）

6.9 约翰逊（R. W. Johnson）叙述了1,3,5-三特丁基戊二烯（Ⅰ）的电化学行为。



（Ⅰ）

溶液是含0.1M高氯酸四正丁基胺（TBAP）的CH_3CN中Ⅰ的溶液，做极谱和循环伏安法试验。

结果如下：

极谱法　一个波，$E_{1/2}=-1.46V$（相对SCE），波斜率59mV。

循环伏安法　绘于图6.9.5；扫描从0.0V（相对SCE）开始先向正方向扫描。

此外，在+0.1V下整体电解产生一种绿色溶液，有分辨很好的ESR光谱。在−1.6V整体电解得到一种深红色溶液，也给出分辨很好的ESR光谱。这两种整体转变都是在CH_2Cl_2中进行的。

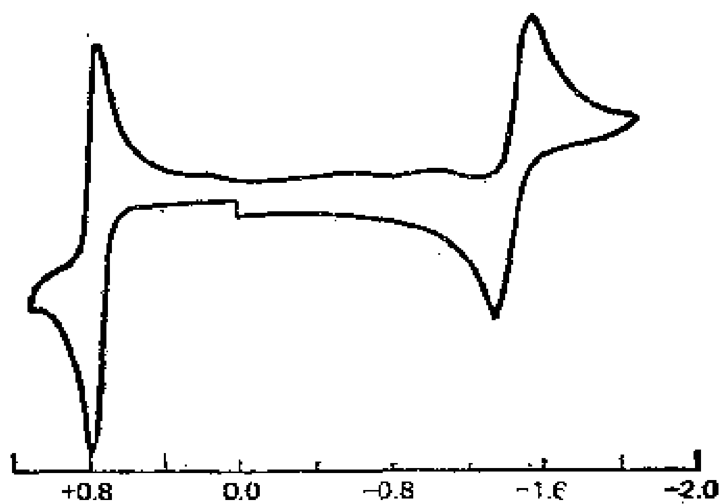


图 6.9.5　在CH_3CN的0.1MTBAP中，Pt电极上，相对SCE的（Ⅰ）的循环伏安图谱，扫描速度500mV/sec
〔引自R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99,1461(1977).〕

（a）描述出体系的化学性质。

（b）说明循环伏安曲线的形状。鉴别所有的峰。

（c）解释极谱图并把循环伏安图谱与它联系起来。

（d）在极谱图中扩散电流常数预期应当是多少（以常用单位表示）？取$D_I=2\times10^{-5}cm^2/sec$。

（e）做一草图描述绿色溶液所对应的偶的正向峰电流，以及ΔE_p随v的预期变化，对深红色溶液所对应的偶也作出同样的草图。

第七章　控制电流的微电极技术

7.1　引　　言

在第五章和第六章里，我们讨论了控制电势（或电势是自变量）的方法，而电流（因变量）是作为时间的函数来测定的。在本章中，我们所要讨论的是相反的情况，即控制电流（常常是保持电流是个恒量），而电势成了因变量，电势是作为时间的函数来测定的。在第五章和第六章里假定的其它条件，诸如电极面积与溶液体积的比值要小以及半无限扩散，在本章中也作了假定。实验是这样进行的，即在工作电极与辅助电极之间用一个电源（称为恒电流仪），施加控制电流，测定工作电极和参比电极之间的电势（通常用记录仪或用示波器，往往要用到电压跟随器）（图7.1.1）。这些技术一般称为计时电势技术，因为E是作为时间的函数来测定的；也可称之为恒电流技术，因为施加到工作电极的是小的恒定电流。

7.1.1　与控制电势法的比较

控制电势试验与控制电流试验的一般概念是很相似的。下面，我们来研究这两种类型试验之间的基本差别及各自的相对的优点。控制电流试验的仪器比控制电势试验所需要的恒电势仪简单，因为无需由参比电极到控制器件的反馈。虽然电子的和运算放大器的恒电流源容易装设，且经常被使用，但用一个高压电源（如400V的电源或者几个90V的电池）和一个大电阻的简单电路往往也就足够了。两种方法的数学处理也是不同的。在控制电流试验中，表面边界条件是基于电极表面上已知的电流或流量（即浓度梯度），而在控制电势法中，在$x=0$处，浓度（E的函数）构成了边界条件。通常，在控制电流问题中，在求解扩散方程中所涉及到的数学是较

简单的，往往可以得到收敛的分析解。

控制电流技术的主要缺点是双层充电的影响较大，而且要通过实验直接校正又不那么容易。在控制电流方法中，多组元体系和分步反应的数据处理更复杂，而且，所观察到的 E-t 暂态波形往往远不如电势扫描的 i-E 曲线清晰。

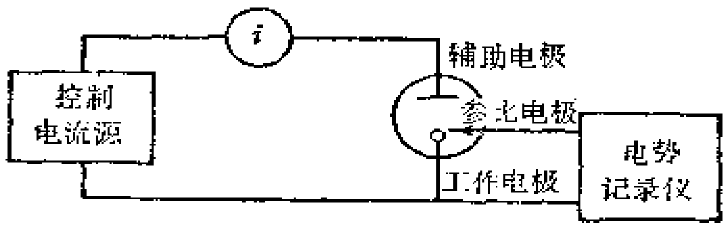


图 7.1.1 计时电势测量的简化仪器方框图

7.1.2 分类和定性论述

已使用的不同类型的恒电流技术可由图7.1.2来说明。在图7.1.2 *a* 所示的恒电流计时电势法中，施加在电极上的恒电流 i 引起电活性物质〔例如在5.1.1节中所引的例子蒽（A）〕以恒定的速度还原成产物（如$A^{\bar{\cdot}}$）。电极电势移动到偶的特性值，并且，由于在电极表面上$A/A^{\bar{\cdot}}$浓度比随时间变化，所以，电极电势也在改变。这个过程可以看成是借助连续的电子流量对电极附近的A进行滴定，结果得到与电势滴定曲线一样的曲线（E 是所加滴定剂量$i \cdot t$ 的函数），最后，在电极表面上A的浓度下降为零以后，到达电极表面上的A的流量不足以接受强制穿过电极-溶液界面的全部电子。电极电势将因此快速地朝着更负值的方向变化，直到另一个新的还原过程能够开始为止。施加恒电流后到电势发生转换的那段时间称为过渡时间τ。过渡时间与浓度和扩散系数有关，它与控制电势的实验中的峰电流或极限电流的时间电位类似。E-t 曲线的形状取决于电极反应的可逆性或者异相反应速度常数。

除恒电流外，还可以施加与时间呈已知函数的电流（例如$i=\beta t$，电流斜坡）（图7.1.2*b*）。虽然这个被称为程序电流计时电势法的技术在理论上处理没有什么困难，但不经常采用它。在过了某一时

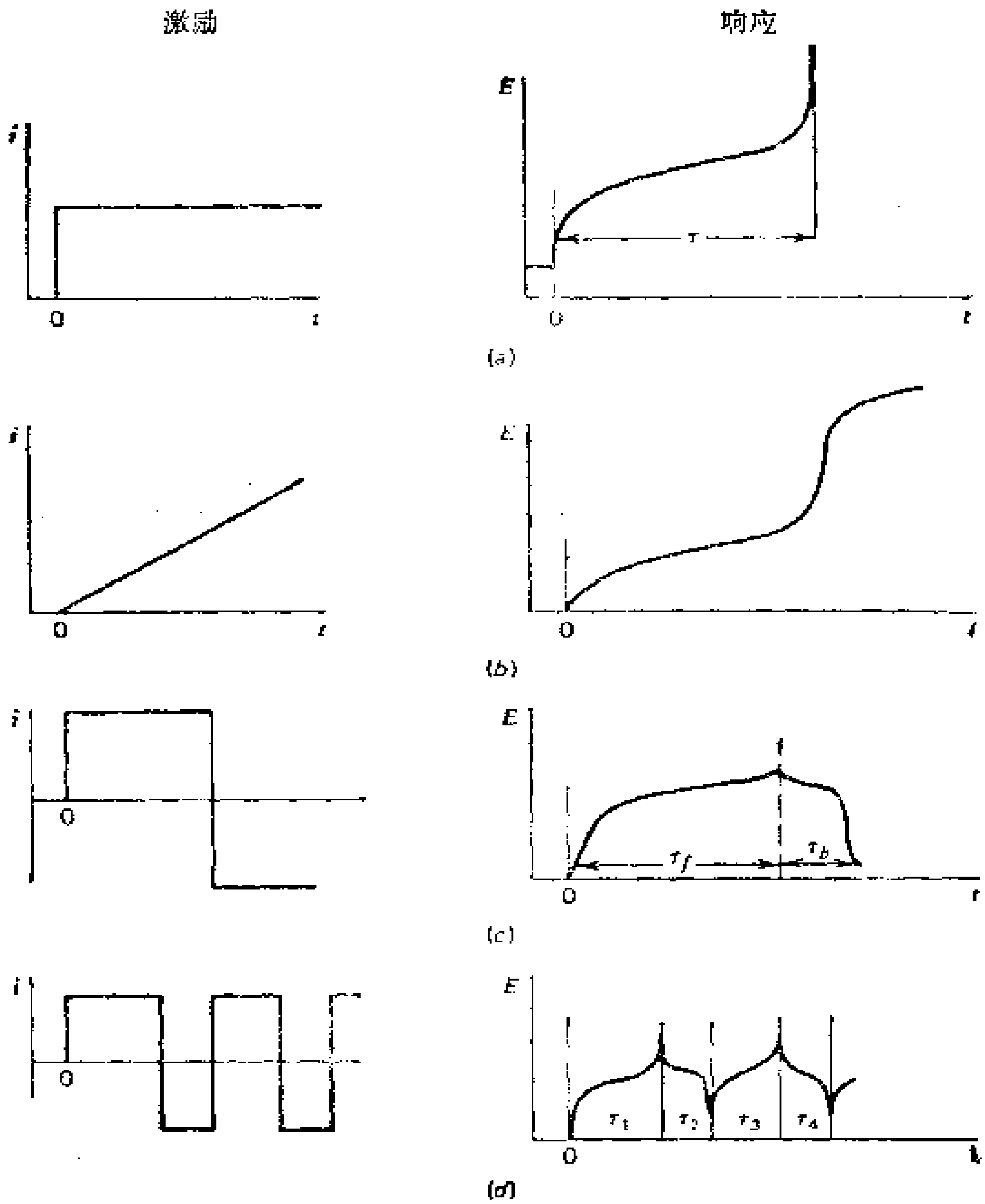


图 7.1.2 不同类型的控制电流技术（*a*）恒电流计时电势法。（*b*）线性增大电流的计时电势法。（*c*）电流反向的计时电势法。（*d*）循环计时电势法

间后，电流也可以反向（电流反向计时电势法）（图7.1.2*c*）。例如，若在上面所讨论的情况下，在过渡电流处或在它以前电流突然变成数值上相等的阳极电流，在正向阶跃期间所生成的 A^- 将开始

氧化。电势将随着 A/A⁻ 浓度比的增加而向正方向移动，当电极表面上 A⁻ 的浓度下降到零时，就要发生向正电势方向的电势过渡，并可测得反向的过渡时间。这一方法延伸下去，电流可以在每一个过渡内连续不断地反向，结果形成了循环计时电势法(图7.1.2 *d*)。最后，象在控制电势法数据处理时那样，我们能得到 *E*-*t* 曲线的导数，或采用示差的方法。

7.2　控制电流法的一般原理

7.2.1　半无限线性扩散的数学

我们再来研究一下 $O+ne\longrightarrow R$ 这个简单的电子传递反应。假设采用平板工作电极和不搅拌的溶液，最初，溶液中只有浓度为C_O^*的物质O。这些条件与5.2节中的那些条件一样，因此，(5.2.1)至 (5.2.3) 的扩散方程式及一般边界条件都可适用。

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t}=D_O\left[\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2}\right] \qquad (7.2.1)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t}=D_R\left[\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2}\right] \qquad (7.2.2)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{在 } t=0 \text{（对所有的 } x\text{）}\\ \text{当 } x\to\infty\text{（对所有的 } t\text{）}\end{array}\right\} C_O(x,t)=C_O^* \quad C_R(x,t)=0 \qquad (7.2.3)$$

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}+D_R\left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=0 \qquad (7.2.4)$$

因为我们假定外加电流 $i(t)$ 是已知的，所以，通过如下方程〔见 (5.2.8) 节〕也可以得知任何时间内的电极表面上的流量：

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=\frac{i(t)}{nFA} \qquad (7.2.5)$$

值得注意的是，包含有浓度梯度的这个边界条件就使扩散问题的解可不需考虑电子传递反应的速度，这一点，正与控制电势法中需要

浓度-电势边界条件相反，尽管在许多控制电流的实验中，外加电流是个常数，但是，更为普遍的情况，即施加任意的电流$i(t)$是不难解出的。而且这样也包括了恒电流的情况以及反向实验和感兴趣的其它几种实验。

如前所述，对（7.2.1）和（7.2.3）两式进行拉氏变换便可得到

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}+B(s)\exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2}x\right] \quad (7.2.6)$$

（7.2.5）式变换后得：

$$D_O\left[\frac{\partial \overline{C_O}(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0}=\frac{\bar{i}(s)}{nFA} \quad (7.2.7)$$

合并（7.2.6）和（7.2.7）两式并消去积分常数$B(s)$，最后得到

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}-\left[\frac{\bar{i}(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}}\right]\exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2}x\right] \quad (7.2.8)$$

通过代入已知函数$\bar{i}(s)$，并采用逆变换可得到$C_O(x,t)$，同样地，也可以推导出下面的$\overline{C_R}(x,s)$表达式：

$$\overline{C_R}(x,s)=\left[\frac{\bar{i}(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}}\right]\exp\left[-\left(\frac{s}{D_R}\right)^{1/2}x\right] \quad (7.2.9)$$

注意，用卷积的性质直接逆转换（7.2.8）式和（7.2.9）式可得出（6.2.6）式和（6.2.9）式。这些积分式也能方便地求解控制电流的问题。

7.2.2 恒电流电解——桑德（Sand）方程

如果$i(t)=i$（常数），那么$\bar{i}(s)=i/s$，式（7.2.8）变成

$$\overline{C_O}(x,s)=\frac{C_O^*}{s}-\left[\frac{i}{nFAD_O^{1/2}s^{3/2}}\right]\exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2}x\right] \quad (7.2.10)$$

这个方程式进行逆变换便可得到$C_O(x,t)$的表达式：

$$C_O(x,t)=C_O^*-\frac{i}{nFAD_O}\left\{2\left(\frac{D_Ot}{\pi}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{4D_Ot}\right)\right.$$
$$\left.-x\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_Ot)^{1/2}}\right]\right\} \quad (7.2.11)$$

在恒电流电解期间，不同时间的典型浓度分布如图7.2.1所示。应该注意，在电解开始之后的全部时间里，$[\partial C_O(x,t)/\partial x]_{x=0}$ 是常数，而$C_O(0,t)$连续下降。令（7.2.11）式中 $x=0$，便可得到 $C_O(0,t)$ 的表达式，或者用 $x=0$时，通过（7.2.8）式的逆变换可直接得到：

$$\overline{C_O}(0,s)=\frac{C_O^*}{s}-\frac{i}{nFAD_O^{1/2}s^{3/2}} \quad (7.2.12)$$

得到

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{2it^{1/2}}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (7.2.13)$$

在称为过渡时间的特定时间τ，$C_O(0,t)$下降到零。在这一点(7.2.13)式变成

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*}=\frac{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}}{2}=85.5nD_O^{1/2}A\ \frac{\mathrm{mA\cdot sec^{1/2}}}{\mathrm{m}M} \quad (7.2.14)$$

这个方程式称为桑德方程，它是由桑德最先推导出来的[1]。正如7.1.2节中所讨论的那样，当过了过渡时间后，到达电极表面的物质O的流量小不足以满足外加电流，电势就跃迁到能发生另一个电极过程的值（图7.2.2）。E-t曲线的实际形状我们将在下一节里讨论。在 i 值已知的情况下所测得的 τ 值(或者最好是在不同电流下所得到的$i\tau^{1/2}$的值）可以用来确定C_O^*或D_O。当 i 或C_O^*变化时，若过渡时间常数 $i\tau^{1/2}/C_O^*$ 不恒定，说明电极反应是受到了来自耦联的均相化学反应、吸附或测量中的假象（双电层充电或对流的作用，见7.3.6节）的干扰。应注意，用无因次组$C_O(x,t)/C_O^*$，t/τ和$\lambda_O=x/2(D_O,t)^{1/2}$（当$0\leqslant t\leqslant\tau$时）可以把（7.2.11）式写成方便的形式：

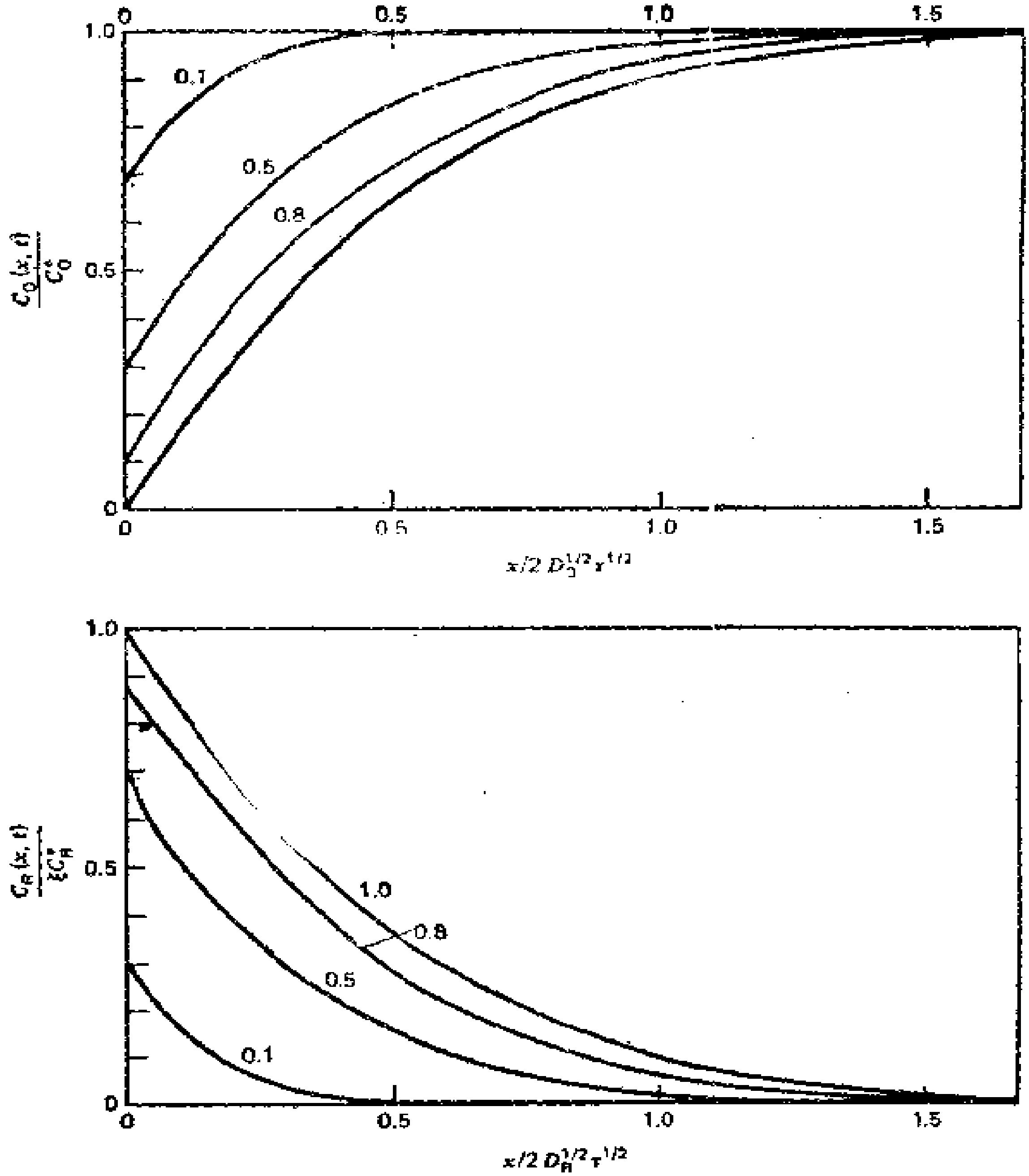


图 7.2.1　在曲线上所标出的不同t/τ值下，物质O和R（无因次形式）的浓度分布图

$$\frac{C_O(x,t)}{C_O^*}=1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\left[\exp(-\lambda_O^2)-\pi^{1/2}\lambda_O\operatorname{erfc}(\lambda_O)\right] \tag{7.2.15}$$

$$\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}=1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \qquad (7.2.16)$$

用类似的方法，当$0\leqslant t\leqslant\tau$时，对于$C_R(x,t)$来说，下列方程式是成立的：

$$\frac{C_R(x,t)}{C_O^*}=\xi\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}[\exp(-\lambda_R^2)-\pi^{1/2}\lambda_R \operatorname{erfc}(\lambda_R)]$$

(7.2.17)

式中

$$\lambda_R=\frac{x}{2(D_Rt)^{1/2}} \text{ and } \xi=(D_O/D_R)^{1/2}.$$

$$C_R(0,t)=\frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D_R^{1/2}}=\xi\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}C_O^* \qquad (7.2.18)$$

请参看图7.2.1。

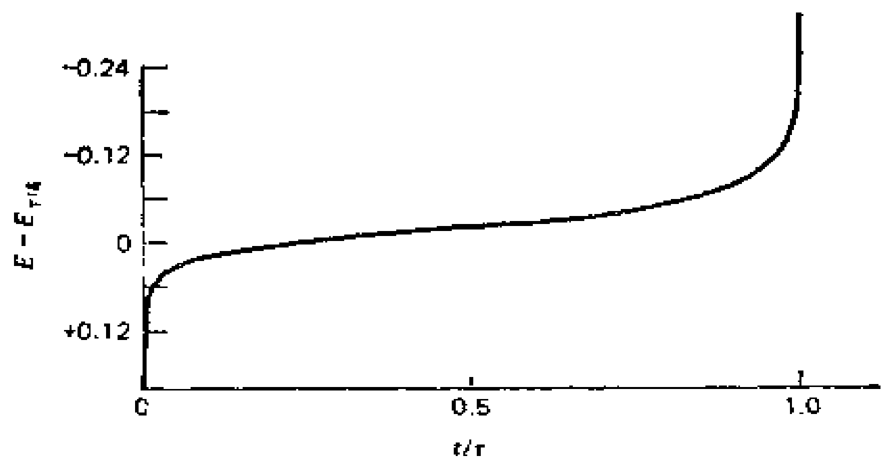


图 7.2.2　能斯特电极过程的理论计时电势图

7.2.3　程序电流计时电势法

有可能采用随时间呈特定变化的程序电流，而不采用恒定电流[2]。例如，采用随着时间呈线性增加的电流：

$$i(t)=\beta t \qquad (7.2.19)$$

这种处理法按照恒电流电解的处理。在这种情况下，其变换式是：

$$\bar{i}(s)=\frac{\beta}{s^2} \quad (7.2.20)$$

所以，在 $x=0$时，(7.2.9) 式变成：

$$\overline{C_O}(0,s)=\frac{C_O^*}{s}-\frac{\beta}{nFAD_O^{1/2}s^{5/2}} \quad (7.2.21)$$

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{2\beta t^{3/2}}{nFAD_O^{1/2}\Gamma(5/2)} \quad (7.2.22)$$

式中$\Gamma(5/2)$是Gamma函数，此引数等于1.33。这种相同的处理方法可用到时间的任意幂函数。

特别有趣的是，所施加的电流是一个随时间的平方根而变化的函数：

$$i(t)=\beta t^{1/2} \quad (7.2.23)$$

$$\bar{i}(s)=\frac{\beta\pi^{1/2}}{2s^{3/2}} \quad (7.2.24)$$

$$\overline{C_O}(0,s)=\frac{C_O^*}{s}-\frac{\beta\pi^{1/2}}{2nFAD_O^{1/2}s^2} \quad (7.2.25)$$

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{\beta\pi^{1/2}t}{2nFAD_O^{1/2}} \quad (7.2.26)$$

现在，我们把过渡时间 τ 定义为，当$C_O(0,t)=0$时的时间，与恒电流桑德方程式等效，但是，τ（而不是$\tau^{1/2}$）与C_O^*成正比，其表达式为：

$$\frac{\beta\tau}{C_O^*}=2nFA\pi^{-1/2}D_O^{1/2} \quad (7.2.27)$$

由于这种电流激励函数是相当难于产生的，所以这项技术没有很大用处。尽管如此，这项技术对于分步电子传递反应和多组元体系还是特别有用的（见7.5节）。

7.3 恒电流电解时的电势-时间曲线

7.3.1 可逆（能斯特）波

能斯特方程适用于快速的电子传递。将$C_O(0,t)$和$C_R(0,\ t)$两式（方程式7.2.16和7.2.18）代入能斯特方程式可得[3]：

$$E=E_{\tau/4}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}} \qquad (7.3.1)$$

式中$E_{\tau/4}$，即四分之一波电势，为：

$$E_{\tau/4}=E^{0'}-\frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_O}{D_R} \qquad (7.3.2)$$

因此，$E_{\tau/4}$是伏安法$E_{1/2}$值的计时电势法的等效值（图7.2.2）。E-t曲线的可逆性的量度是E对$\log[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$曲线的线性度，曲线的斜率为$0.059/n$V或$|E_{\tau/4}-E_{3\tau/4}|=47.9/n$mV（在25℃）。

7.3.2 完全不可逆波

对于完全不可逆的阴极反应来说，i与E的关系，可由下述方程式中的一种来表示[4]

$$\frac{i}{nFA}=k_f^0C_O(0,t)\exp\left[\frac{-\alpha n_aFE}{RT}\right] \qquad (7.3.3)$$

$$\frac{i}{nFA}=k^0C_O(0,t)\exp\left[\frac{-\alpha n_aF(E-E^{0'})}{RT}\right] \qquad (7.3.4)$$

当我们把$C_O(0,t)$的式子（7.2.16）代入上面两个方程式时，可得到如下公式：

$$E=\frac{RT}{\alpha n_aF}\ln\left(\frac{nFAC_O^*k_f^0}{i}\right)+\frac{RT}{\alpha n_aF}\ln\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right] \qquad (7.3.5\text{a})$$

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{\alpha n_aF}\ln\left(\frac{nFAC_O^*k^0}{i}\right)+\frac{RT}{\alpha n_aF}\ln\left[1-\right.$$

$$\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\Big] \qquad (7.3.5\text{b})$$

采用桑德方程并代入$\tau^{1/2}$，可得如下等效的表达式：

$$E=\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\ln\left[\frac{2k_f^0}{(\pi D_O)^{1/2}}\right]+\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\ln(\tau^{1/2}-t^{1/2}) \qquad (7.3.6\text{a})$$

$$E=E^{0'}+\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\ln\left[\frac{2k^0}{(\pi D_O)^{1/2}}\right]+\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\ln(\tau^{1/2}-t^{1/2}) \qquad (7.3.6\text{b})$$

这样，对完全不可逆的还原波而言，整个 $E-t$ 波形随着电流的增大，朝着更负的电势方向移动，电流每增大十倍，所引起的移动为 $2.3RT/\alpha n_a F$ mV（或在25℃时为 59/αn_amV）。注意，在参比电极和工作电极之间的未补偿的电阻也将使 $E-t$ 曲线随电流 i 的增大而移动。完全不可逆波在25℃时，$|E_{\tau/4}-E_{3\tau/4}|=33.8/\alpha n_a$mV。

7.3.3 准可逆波

$E-t$ 曲线的普遍方程是把普遍的电流-电势-浓度特性方程，即方程式（3.5.27）和$C_O(0,t)$的方程式（7.2.3），以及$C_R(0,t)$的方程式（7.2.18）联立得到的，（该方程包括了物质R的起始浓度C_R^*，因之也就确定了起始平衡电势）[5,6]。用η来表示的结果为：

$$\frac{i}{i_0}=\left[1-\frac{2i}{nFAC_O^*}\left(\frac{t}{\pi D_O}\right)^{1/2}\right]e^{-\alpha nf\eta}-\left[1+\frac{2i}{nFAC_R^*}\left(\frac{t}{\pi D_R}\right)^{1/2}\right]e^{(1-\alpha)nf\eta} \qquad (7.3.7)$$

还可以写成另一式，例如：

$$j=k_f\left[nFC_O^*-2j\left(\frac{t}{\pi D_O}\right)^{1/2}\right]-k_b\left[nFC_R^*+2j\left(\frac{t}{\pi D_R}\right)^{1/2}\right] \qquad (7.3.8\text{a})$$

或当$C_R^*=0$时，可写成。

$$j=nFk_fC_O^*-\frac{2jt^{1/2}}{\pi^{1/2}}\left(\frac{k_f}{D_O^{1/2}}+\frac{k_b}{D_R^{1/2}}\right)\qquad(7.3.8\text{b})$$

式中k_f和k_b在（3.2.9）式和（3.2.10）式中已下了定义，j是电流密度。

通常，由恒电流技术（一般称之为恒电流法或电流阶跃法）所进行的准可逆电极反应动力学的研究中使用小的电流扰动，电势变化也不大。当物质O和R初始都存在时，线性电流-电势-浓度特性方程式（3.5.33）方能被应用；把它与（7.2.13）式和（7.2.18）式〔或将（7.3.7）式线性化〕联立，可得：

$$-\eta=\frac{RT}{nF}i\left[\frac{2t^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{C_O^*D_O^{1/2}}+\frac{1}{C_R^*D_R^{1/2}}\right)+\frac{1}{i_0}\right]\qquad(7.3.9)$$

这样，当η值较小时，η与$t^{1/2}$是直线关系，i_0可由截距求得。这种方法就是与上面5.5.3节已讨论过的恒电势法或电势阶跃法相类似的恒电流法。

7.3.4 双层电容的影响

由于在电流阶跃作用期间电势是变化的，所以，总是存在一个使双层电容充电的非法拉第电流，它由下式给出：

$$i_c=-AC_d(d\eta/dt)=-AC_d(dE/dt)\qquad(7.3.10)$$

这样，在施加的总的恒电流i中，只有一部分i_f用于法拉第反应：

$$i_f=i-i_c\qquad(7.3.11)$$

因为dE/dt是时间的函数，所以，即使当i为常数时，i_c和i_f也都随时间而变化。如果dE/dt或者$d\eta/dt$的显式是已知的，那么，它也可以作为程序电流计时电势法的情况来处理。此外，仪器法或导数法都可以应用（见7.6节）。对于普遍的η-t表达式可以线性化的最简单情况来说，如下方程式可成立[7]：

$$-\eta=\frac{RT}{nF}\cdot i\left[\frac{2t^{1/2}}{\pi^{1/2}}N-\frac{RT}{nF}AC_dN^2+\frac{1}{i_0}\right]\quad(7.3.12)$$

式中

$$N=\frac{1}{nFA}\left(\frac{1}{C_O^*D_O^{1/2}}+\frac{1}{C_R^*D_R^{1/2}}\right)\quad(7.3.13)$$

这样，只有当$1/i_0$这一项比$(RT/nF)AC_dN^2$项大得多的情况下，才能由η-$t^{1/2}$图的截距来确定$1/i_0$值[7]。为了克服i_0很大的快速电子传递反应时的这个难题，已推荐采用恒电流双脉冲法。

7.3.5 恒电流双脉冲（GDP）法

由上面的讨论可知，单脉冲恒电流法对于快速电子传递反应（即具有大的交换电流密度i_0）是不能适用的，因为在施加电流阶跃的最初瞬间，电流主要是非法拉第电流，而且大部分是用于双电层充电。盖里歇（Gerischer），和克劳斯（Krause）[8]提出了双脉冲法，在这种方法中，对电极施加两个恒电流脉冲（图7.3.1）。第一个大脉冲（i_1；$0<t<t_1$）主要用于使双电层充电到施加第二个较小的电流脉冲i_2时的电势值，其基本思想是应用第一个短脉冲（一般是0.5至1μsec长）来驱使体系达到恰能维持第二个电流的超电势。因此施加电流i_2时，η值并没有突变，在第二种状态期间，来自双层充电的影响不大。这个方法的设备方框图如图7.3.2所示。

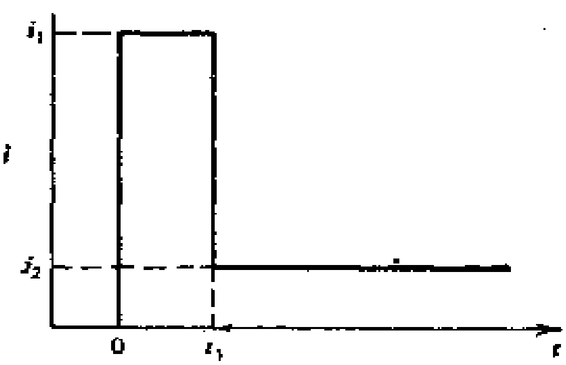


图 7.3.1 恒电流双脉冲法的激励波形

在第一个脉冲期间，有一些法拉第电流流过，必须考虑到它的影响。GDP方法的理论是按松田、冈（Oka）和德拉海（Delahay）[9]的路线发展的，而后来青柳（Aoyagui）和他的同事们对仪器做了有价值的发展[10~12]

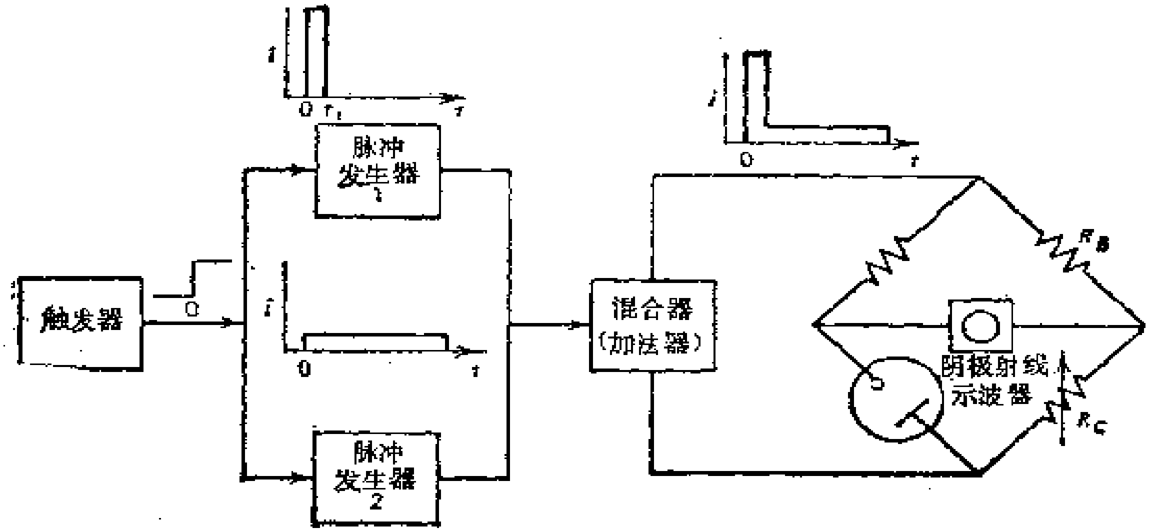


图 7.3.2 恒电流双脉冲法方框图

为了补偿电解池的欧姆电阻R_S，两电极电解池接在电桥上（即采用一个共用的辅助参比电极）。由于电桥调节到$R_A=R_B$，$R_C=R_S$，$R_A \gg R_S$，所以，脉冲发生器产生一个流过电池的、完全恒定的电流。然而，在施加恒电流脉冲之前，有时用三电极电解池和工作电极的恒电势来准备双脉冲电路。装置的细节参考文献（10～12）

当恰当地调整好脉冲高度比i_1/i_2，（这个高度比由试调和误差决定）在第一个脉冲终止后$E-t$曲线是水平线（如图7.3.3所示）。在这些条件下，超电势可由下式求出[9]：

$$-\eta=\frac{RT}{nF}\frac{i_2}{i_0}\left[1+\frac{4Ni_0}{3\pi^{1/2}}t_1^{1/2}+\left(1-\frac{9\pi}{32}\right)\left(\frac{4Ni_0}{3\pi^{1/2}}\right)^2 t_1+\cdots\right] \quad (7.3.14)$$

或者，当t_1的值足够小时，则

$$-\eta\simeq\frac{RT}{nF}i_2\left(\frac{1}{i_0}+\frac{4N}{3\pi^{1/2}}t_1^{1/2}\right) \quad (7.3.15)$$

这样，我们可以用不同的脉冲宽度t_1来进行一系列试验，并绘制出在i_2开始时的η值对$t^{1/2}$的图，以便由截距求得交换电流。值得注意的是（7.3.9）式和（7.3.15）式很相似。在两种情况下，$t^{1/2}$项都是考虑因电解所引起的表面浓度的变化。在导出（7.3.9）式时，

此变化是由电流 i 引起的，但在本情况中，先由i_1引起，而后由i_2来维持。

双电层的微分电容也可以由这些数据从如下方程得到：

$$C_d=\lim_{t_1\to 0}\frac{nFt_1i_0}{RTA}\left(\frac{i_1}{i_2}\right)\left(1-\frac{4Ni_0t_1^{1/2}}{3\pi^{1/2}}\right)^{-1} \quad (7.3.16)$$

这个关系式是建立在这样一个概念基础上的，即在很短的t_1范围内，第一个阶跃的全部电量i_1t_1是非法拉第的。

GDP法在计算i_0时并不需要知道反应物和生成物的扩散系数或C_d值。采用青柳和他的同事改进的仪器进行的测定说明，使用本技术可以测定非常快速的电极反应的速度常数（~1cm/see）。

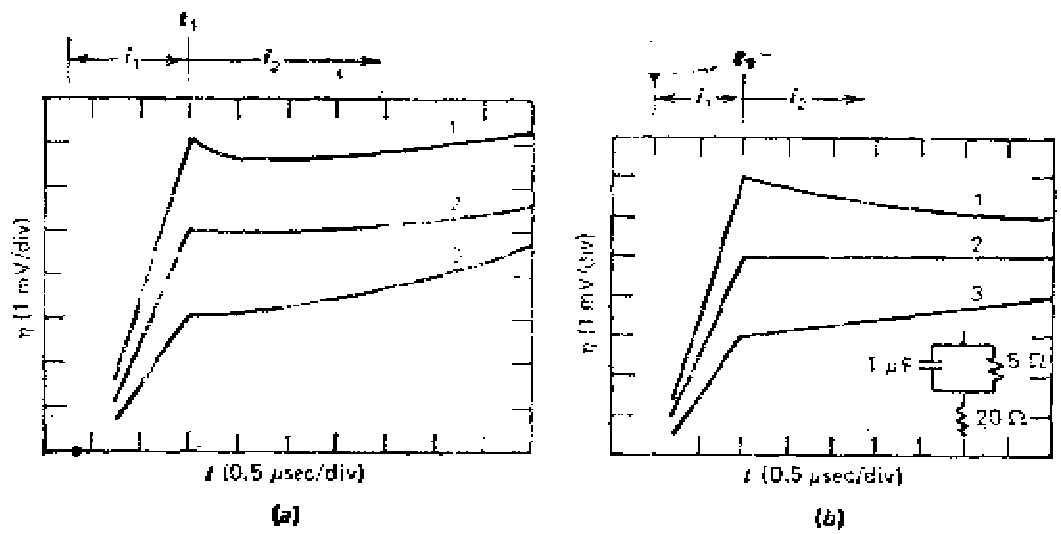


图 7.3.3 （a）用恒电流双脉冲法，0.25mMHg_2^{2+}在1M $HClO_4$中，悬汞电极上还原时的过电势-时间图。i_2/i_1的比值是：(1)7.8，(2)5.3，(3)3.2；它是利用(7.3.15)式表示的理想响应。（b）恒电流双脉冲所示等效电路上的电压-时间图。i_1是：(1)7.6mA，(2)5.5mA，(3)3.3mA；而i_2=1mA。〔引自M. Kogoma, T. NaKayama, and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, 34.123(1972).〕

7.3.6 C_d对过渡时间的影响

正如7.3.4节里所讨论的那样，由于存在一定的双层电容，所以会导致充电电流的贡献，它与 dE/dt 成正比（方程式7.3.10），

并且引起i_f与总的施加电流 i 的差别。在刚一施加电流以后，以及在过渡时间附近（这里，dE/dt比较大），这种作用最大。它影响 $E-t$ 曲线的总体形状，并使得 τ 的测量难以进行且不准确。许多作者已经对这个问题进行了探讨，并提出了由已畸变的 $E-t$ 曲线来测量 τ 或在有显著的双电层影响的情况下得到正确的 τ 值的一些技术。在最简单的方法中，假设当$0<t<\tau$ 时，i_c 是常数。显然，事实并非如此，因为在整个$E-t$ 曲线中，dE/dt 和 C_d(E 的函数）始终是变化着的[13,14]。这个近似法导出了如下方程：

$$i=i_f+i_c \tag{7.3.17}$$

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*}=\frac{i_f\tau^{1/2}}{C_O^*}+\frac{i_c\tau}{C_O^*\tau^{1/2}} \tag{7.3.18}$$

式中$i_f\tau^{1/2}/C_O^*$是“真实的”计时电势常数A，它等于$nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}/2$。在最后一项中，$i_c\tau$是从初始电势到测得 τ 时的电势（ΔE）时，对平均的双层电容进行充电所需要的总库仑数，因此$i_c\tau\approx(C_d)_{平均}\Delta E$，并由校正系数$B$来表示，这样，最后的方程式是：

$$i\tau^{1/2}/C_O^*=A+B/C_O^*\tau^{1/2} \tag{7.3.19}$$

根据（7.3.19）式所作出的图可用于由所观测的数据来求得A和B（如$i\tau$对$\tau^{1/2}$作图所得的斜率为AC_O^*，截距为 B）。要注意，这种形式的方程式也可以用来校正氧化膜的形成（如铂电极的电化学氧化）以及校正除扩散物质之外的吸附物质的电解作用。在这些条件下，（7.3.17）式变成[14]：

$$i=i_f+i_c+i_{ox}+i_{ads} \tag{7.3.20}$$

式中i_{ox}是用于生成（或还原）氧化膜的电流，i_{ads}是吸附物质所需要的电流。使用类似的处理方法也可得到（7.3.19）式，但这时式中B是包括$Q_{ox}=i_{ox}\tau$和$Q_{ads}=nF\Gamma$的总校正系数。这里，Γ是每平方厘米电极表面上吸附物质的摩尔数（参加12.5.7节）。尽管这些近似法是很粗略的，但由（7.3.19）式来处理实际的实验数据可得到令人满意的结果。甚至在表面效应最显著的低浓度和短的过渡时间的情况下[15]也是如此。

较为严格的方法是只假设C_d与E无关[16~18]。在这种情况下，

扩散方程（7.2.1），边界条件方程（7.2.3）和（7.3.11）可写成如下形式：

$$i = nFAD_O\left(-\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0} + AC_d\left(\frac{dE}{dt}\right) \qquad (7.3.21)$$

同时，恰当的 $i-E-C$ 方程（即关于可逆，完全不可逆或准可逆反应）必须同时解出。所得到的非线性积分方程必须用数值解，或采用数字模拟技术解出。图7.3.4和7.3.5示出双层充电的不同相对贡献对能斯特反应的i_f(当 i 不变时）和 $E-t$ 曲线影响的典型结果。充电的贡献由无量纲的参数K来表示。此处

$$K = \left(\frac{RT}{nF}\right)\frac{C_d}{nFC_O^*(\pi D_O\tau)^{1/2}} \qquad (7.3.22)$$

遗憾的是，这些处理方法取决于电子传递反应的可逆性，而且，在处理实测的实验数据时，导出了人们不特别感兴趣的相当复杂的

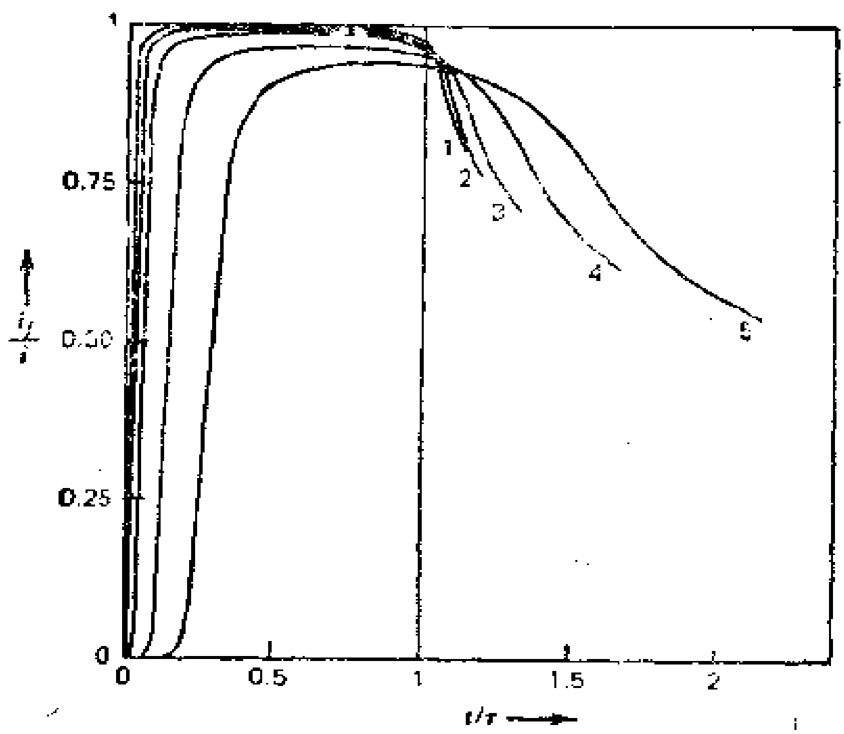


图 7.3.4 对于不同K值的能斯特电极过程，法拉第过程占总电流的分数（i_f/i）随时间的变化。K 值为：(1)5×10^{-4}；(2)10^{-3}；(3)2×10^{-3}；(4)5×10^{-3}；(5)0.01〔引自W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, 17,31(1968).〕

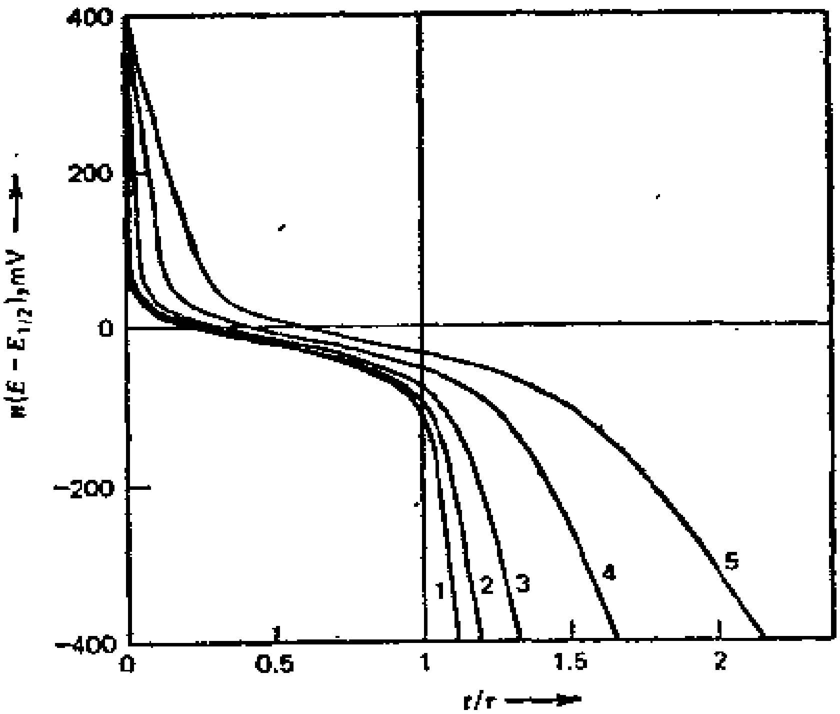


图 7.3.5 双层电容对能斯特电极反应计时电势图谱的影响。K值与图7.3.4相同。〔引自 W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, 17,31 (1968).〕

公式。

在 τ 值较小的情况下，双层充电的影响显然是最重要的（见方程式7.3.22）。$E-t$ 曲线畸变的问题和正确 τ 值的测量等都妨碍了控制电流法的应用，这和控制电势法正好相反。对于长时间的实验，无论是控制电流法还是控制电势法，出现的问题都是由于对流的出现和扩散的非线性所致。由于溶液相对于电极的运动所引起的对流作用可能是通过传递到电解池的偶然振动（例如鼓风机、真空泵、过往的车辆等）所造成，也可能是由于反应物和产物之间密度差而在电极表面上产生密度梯度的结果（也称为自然对流）。采用有玻璃罩的电极（屏蔽电极，如图7.3.6所示）能使对流的影响减至最小，若水平地放置电极，总是密度大的物质在密度小的物质的下面，这样也能使对流影响减至最小[19,20]。而垂直地放置电极(例如金属薄片或金属丝)，即使在不很长的时间内（如60～80sec），

也往往存在对流的影响。屏蔽电极还具有强迫物质沿着法线方向向电极表面扩散的优点，结果达到真正的线性扩散条件。非屏蔽电极，例如，嵌入玻璃的铂圆盘，当与电极尺寸相比扩散层厚度不能忽略时，就会表现出明显的“球形”作用，即物质能够从旁边扩散到非屏蔽电极上。这种作用导致过渡时间的增加（或者在控制电势法里出现反常的大电流）。但是，采用放置适当的屏蔽电极，线性扩散条件能持续300sec之久。

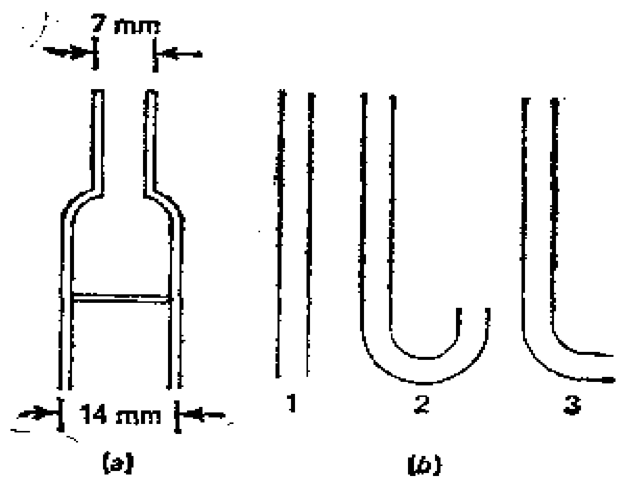


图 7.3.6 保持线性扩散和抑制对流的屏蔽电极。(a)屏蔽电极；(b)固定屏蔽电极的管子：(1)水平放置的电极，向上扩散；(2)水平放置的电极，向下扩散；(3)垂直放置的电极。〔引自A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 33.11(1961).〕

7.4 反向技术

7.4.1 响应函数原理

在计时电势法（以及其它的电化学方法）中，处理反向方法的一种实用技术是建立在响应函数原理的基础上的[2,21]。这种方法采用相似于分析电路的手段，讨论体系对施加于拉氏变换空间的扰动或激励信号的响应。这样，我们可以写出普遍的响应函数方程式[2]：

$$\overline{R}(s)=\overline{\Psi}(s)\overline{S}(s) \tag{7.4.1}$$

式中$\overline{\Psi}(s)$是激励函数变换，$\overline{R}(s)$是描述体系如何对激励响应的响

应变换，$\overline{S}(s)$是激励和响应的体系变换。例如，对于电流激励，当$x=0$时，我们根据（7.2.8）式可写出如下式子：

$$\overline{C_O}(0,s)=C_O^*/s-[nFAD_O^{1/2}s^{1/2}]^{-1}i(s) \qquad (7.4.2)$$

或

$$\overline{C_O^*}-\overline{C_O}(0,s)=[nFAD_O^{1/2}s^{1/2}]^{-1}i(s) \qquad (7.4.3)$$

在这种情况下，$\overline{\Psi}(s)=i(s)$（所施加的电流扰动的变换），$\overline{R}(s)=\overline{C_O^*}-\overline{C_O}(0,s)$，是扰动对浓度响应的变换，而$\overline{S}(s)=[nFAD_O^{1/2}S^{1/2}]$是在激励作用下（半无限线性扩散）体系本性的表征。至于不同体系（如球形或圆柱形扩散，一级动力学耦联❶）的控制电流问题应采用另外的体系的变换。我们已经描述了这个方程如何用于恒电流法以及运用适当的$i(s)$函数的程序电流法。现在，我们将它推广应用到反向技术上。

7.4.2 电流反向法[22,23]

假设最初溶液中只有浓度为C_O^*的物质O存在，此时，半无限线性扩散条件占优势，并且在时间t_1内（这里$t_1\leqslant\tau_1$，τ_1＝正向过渡时间）施加一个恒定的阴极电流i。在时间t_1，电流反向，即电流的方向从阴极变化到阳极，因此，在正向阶跃期间所生成的物质R被氧化成物质O，值得注意的是，在时间τ_2，电极表面的C_R降低至零（从时间t_1算起）。在时间τ_2，电势很快地向正值变化。我们希望能得到τ_2的表达式，运用$A.1.7$节中的"零点位移定理"最容易达到这一目的。因为当$0<t\leqslant t_1$，$i(t)=i$以及$t_1<t\leqslant\tau_2$，$i(t)=-i$时，用阶跃函数符号来表示的电流表达式为

$$i(t)=i+S_{t_1}(t)(-2i) \qquad (7.4.4)$$

因此，变换式可由下式得到：

$$i(s)=\frac{i}{s}-\frac{(2e^{-t_1s})i}{s}=\left(\frac{i}{s}\right)(1-2e^{-t_1s}) \qquad (7.4.5)$$

把此式代入（7.4.2）式，我们可得到：

---

❶ 这种手段即一般的变换的方法，仅仅用于线性问题，因此，二级反应或非线性是不能用这种方法来处理的。

$$\frac{C_O^*}{s}-\overline{C}_O(0,s)=\left(\frac{i}{s}\right)(1-2e^{-t_1 s})(nFAD_O^{1/2}s^{1/2})^{-1} \quad (7.4.6)$$

有关$\overline{C}_R(0,s)$的类似表达式〔见(7.2.9) 式〕是：

$$\overline{C}_R(0,s)=\left(\frac{i}{s}\right)(1-2e^{-t_1 s})(nFAD_R^{1/2}s^{1/2})^{-1} \quad (7.4.7)$$

(7.4.7) 式的逆变换可得出在任意时间$C_R(0,t)$的表达式（记得，当$t\leqslant t_1$时，$S_{t_1}(t)=0$；当$t>t_1$时，$S_{t_1}(t)=1$）：

$$C_R(0,t)=\frac{2i}{nFA\pi^{1/2}D_R^{1/2}}[t^{1/2}-2S_{t_1}(t)(t-t_1)^{1/2}] \quad (7.4.8)$$

当$t=t_1+\tau_2$，$C_R(0,t)=0$，于是

$$(t_1+\tau_2)^{1/2}=2\tau_2^{1/2}$$

$$\tau_2=t_1/3 \quad (7.4.9)$$

这样，反向过渡时间总是相当于到反向以前的正向时间的1/3（当R稳定时），并且包括τ，反向过渡时间与D_O、D_R，C_O^*以及电子传递速度无关（假设电子传递速度快到足以表现出反向过渡时间，即它不是完全不可逆的）（见图7.4.1）。系数1/3表示在正向阶跃期间所产生的R的总量（等于it_1/nF mol）在τ_2以前的反向阶跃期间只有1/3返回到电极上，大多数都扩散到溶液本体中去了。乍一看，我们可能对τ_2/t_1与D_R无关感到很奇怪。如果D_R很大，那么，可以想象将有较多量的物质扩散走了。然而，D_R大也意味着在反向阶跃期间，将有大量的物质R扩散回

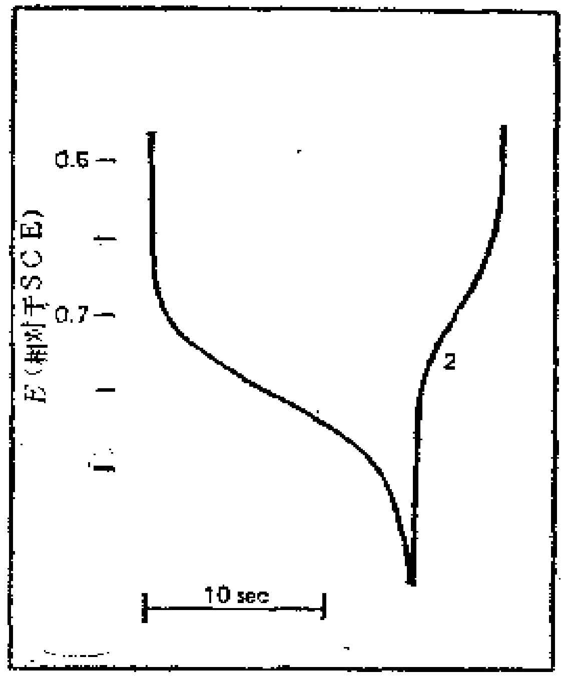


图 7.4.1 具有电流反向的典型实验计时电势图谱。二苯基苦味酰肼(DPPH)氧化后续以稳定的自由基阳离子$DPPH^+$的还原。溶液是含有1.04mMDPPH和0.1M $NaClO_4$的乙腈。电流是100μA，所采用的屏蔽式铂电极的面积是1.2cm^2。〔引自：E. Solon and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 86,1926(1964).〕

来，数学证明了这种返回扩散恰好补偿了从电极上扩散掉的物质。因而，在计时电势法中，τ_2/t_1的比值为1/3类似于反向电势阶跃(5.7.1节)中的$i_r(2\tau)/i_f(\tau)=0.293$，也类似于在循环伏安法(6.5.1节)中$i_{pc}/i_{pa}=1.00$。电势-时间行为的表达式可以通过恰当的$i-E-C$方程和$C_O(0,t)$及$C_R(0,t)$方程的联立推导出来。例如，对于能斯特波来说，$E_{0.215\tau_2}=E_{\tau_1/4}$。对准可逆体系而言，$E_{\tau_1/4}$和$E_{0.215\tau_2}$之间的差可以用来求得$k^0$[24]。

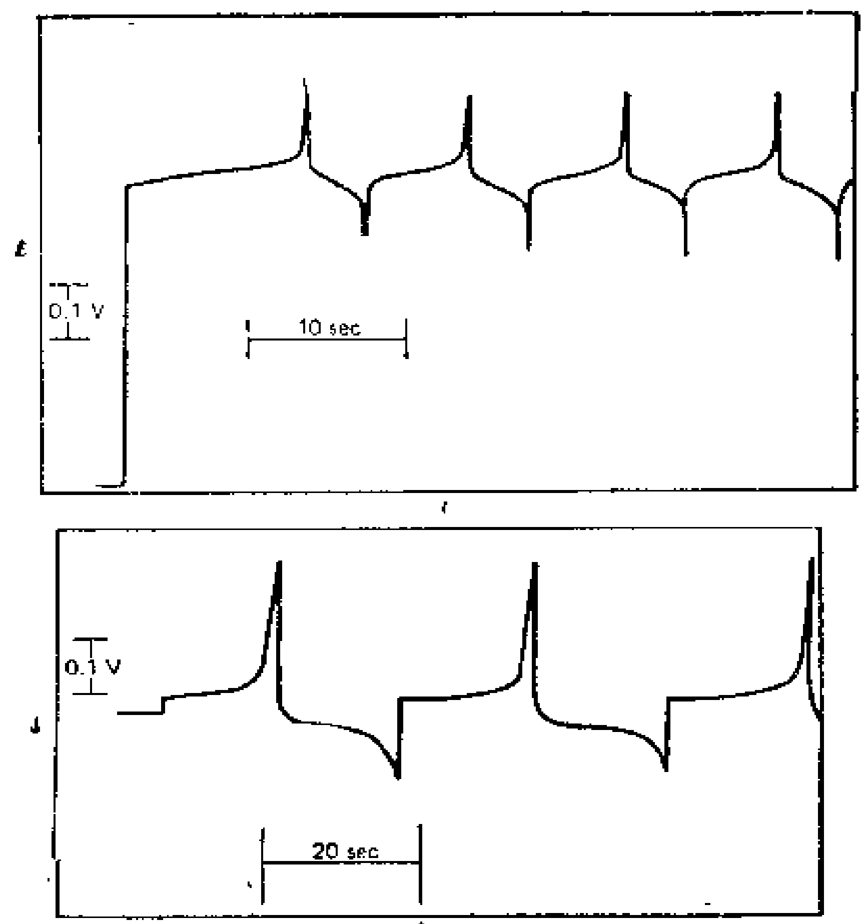


图 7.4.2 典型的实验循环计时电势图谱。上面的曲线：Cd(Ⅱ)的还原。溶液中含有1.71mMCd(Ⅱ)和0.1MKCl。在汞池电极上电流密度是0.37mA/cm²。下面的曲线：Ag(Ⅰ)的还原。溶液中含有9.8mMAg(Ⅰ)和0.2MKNO₃。在铂盘电极上，电流密度是0.865mA/cm²〔引自H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal, Chem.*, 35, 1121(1963).〕

7.4.3 循环计时电势法[21,25]

在每次过渡后随之进行反向，电流反向技术就可以连续进行。理论处理是单反向技术的扩展，于是：

$$i = i + S_{\tau_1}(-2i) + S_{\tau_2}(2i) + \cdots \qquad (7.4.10)$$

典型的循环计时电势图谱（图7.4.2）展现了一系列相对长度$a_n(=\tau_n/\tau_1)$不等的反向过渡。对于稳定的可溶性氧化态和还原态来说，a_n值的关系是$a_1=1.000$，$a_2=0.333$，$a_3=0.588$，$a_4=0.355$，$a_5=0.546$，$a_6=0.366$等等。对于还原态是不溶性的，且沉淀在电极上（如银在铂电极上电沉积）这样，一些特殊情况来说，由于还原态不扩散进本体溶液而保留在电极上，所以第一次反向的过渡时间等于τ_1。然而，由于在反向阶跃期间，产生物质O（例如Ag^+离子），额外的物质O扩散到电极表面上，所以τ_3的值比τ_1大。这种情况下a_n值的关系是：$a_1=a_2=1.000$，$a_3=a_4=1.174$，$a_5=a_6=1.263$等等。

7.5 多组元体系和多步骤反应

假设溶液中含有浓度分别为C_1^*和C_2^*的两种可还原物质O_1和O_2，还原反应：$O_1+n_1e\to R_1$先进行，之后，在电势较负的情况下发生反应：$O_2+n_2e\to R_2$。再者，假设它是半无限线性扩散，则可以写成如下响应函数方程：

$$n_1FAD_1^{1/2}\left[\frac{C_1^*}{s}-\overline{C}_1(0,s)\right]=\frac{i_1(s)}{s^{1/2}} \qquad (7.5.1)$$

$$n_2FAD_2^{1/2}\left[\frac{C_2^*}{s}-\overline{C}_2(0,s)\right]=\frac{i_2(s)}{s^{1/2}} \qquad (7.5.2)$$

式中、$i_1(s)$和$i_2(s)$是物质O_1和O_2还原时独自具有的电流〔$i_1(t)$和$i_2(t)$〕的变换式。由于总的外加电流$i(t)$是$i_1(t)+i_2(t)$，所以，$i(s)=i_1(s)+i_2(s)$。这样，由（7.5.1）式和（7.5.2）式可得：

$$n_1D_1^{1/2}\left[\frac{C_1^*}{s}-\overline{C}_1(0,s)\right]+n_2D_2^{1/2}\left[\frac{C_2^*}{s}-\overline{C}_2(0,s)\right]=\frac{i(s)}{FAs^{1/2}} \qquad (7.5.3)$$

这个方程式在整个时间内适用。在电势值负的程度尚不足以使 O_2 发生还原反应时（即当 $t \leqslant \tau_1$ 时），$\overline{C_2}(0,s)=C_2^*/s$，$i_2(s)=0$，(7.5.2)式就变成简单方程式(7.4.2)式的恒等式。因此，当达到 τ_1 以前，其行为不受物质 O_2 存在的影响。当 $t>\tau_1$ 时 $\overline{C_1}(0,s)=0$，则(7.5.3)式变成：

$$\frac{n_1 D_1^{1/2} C_1^*}{s} + n_2 D_2^{1/2}\left[\frac{C_2^*}{s} - \overline{C_2}(0,s)\right] = \frac{i(s)}{FAs^{1/2}} \quad (7.5.4)$$

当电极表面上物质 O_2 的浓度下降为零时，即 $\overline{C_2}(0,s)=0$ 时，出现第二个过渡时间($t=\tau_1+\tau_2$)。因此，当恒电流时，$i(s)=i/s$，此时，(7.5.4)式可变成

$$\frac{n_1 D_1^{1/2} C_1^*}{s} + \frac{n_2 D_2^{1/2} C_2^*}{s} = \frac{i}{FAs^{3/2}} \quad (7.5.5)$$

逆变换可得到：

$$(n_1 D_1^{1/2} C_1^* + n_2 D_2^{1/2} C_2^*)\left(\frac{FA\pi^{1/2}}{2}\right) = i(\tau_1+\tau_2)^{1/2} \quad (7.5.6)$$

例如，对于特殊的情况，$n_1 D_1^{1/2} C_1^* = n_2 D_2^{1/2} C_2^*$，$\tau_2 = 3\tau_1$。因此，尽管在控制电势伏安法中，具有相同扩散系数的、浓度相同的两种物质所表现出来的两个波的高度相等，可是在计时电势法中，出现了不相等的过渡时间。由于在 τ_1 之后，O_1 继续扩散到电极，致使第二过渡时间较长，因此，只有一部分外加电流是用于 O_2 的还原上(图7.5.1)。

类似的道理在分步过程可表现出来：

$$O + n_1 e \rightarrow R_1 \quad (7.5.7)$$

$$R_1 + n_2 e \rightarrow R_2 \quad (7.5.8)$$

过渡时间之比可由下式得到：

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \quad (7.5.9)$$

于是当 $n_2=n_1$ 时，$\tau_2=3\tau_1$（见图7.5.2）。运用响应函数原理，我们可以证明（见习题7.4），如果所采用的电流的形式是 $i(t)=\beta t^{1/2}$，当 $n_2=n_1$ 时，可得到相等的过渡时间。

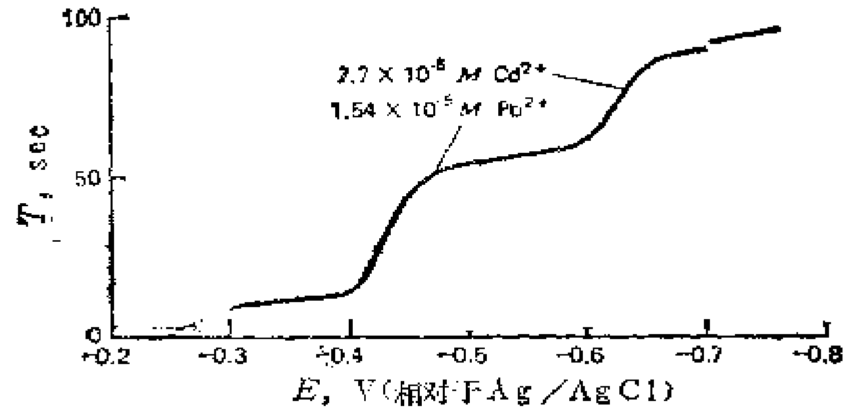


图 7.5.1 Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)在汞池电极上连续还原。注意，当E-t曲线照这个样子标绘在图上，它将与伏安图谱很相似。〔摘自C. N. Reilley, G. W. Everett. and R. H. Johns, *Anal. Chem.*, 27, 483(1955).〕

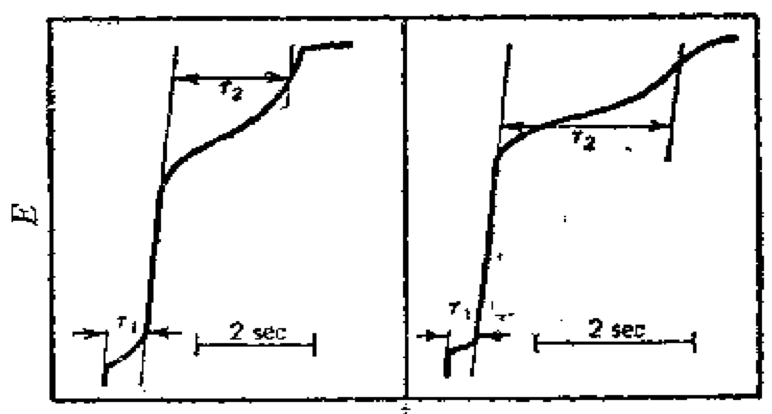


图 7.5.2 氧和铀离子在汞电极上的分步还原的E-t曲线。(*a*)在25℃时，饱和氧的1MLiCl溶液。$O_2+2H_2O+2e \longrightarrow H_2O_2+2OH^-$，$H_2O_2+2e^- \longrightarrow 2OH^-$；$\tau_2/\tau_1 \approx 3$。(*b*)$10^{-3}M$硝酸铀。在0.1$M$KCl+0.01$M$HCl中。$U(VI)+e \longrightarrow U(V)$；$U(V)+2e \longrightarrow U(III)$；$\tau_2/\tau_1 \approx 8$〔引自T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4205(1953).〕

7.6 导 数 法

用相当简单的仪器就可得到计时电势图谱的导数，即dE/dt对t的曲线。通过对恰当的$E-t$表达式求微分，可容易地获得导数曲线的理论形式。这样，对于一个能斯特过程，由(7.3.1)式可得到：

$$\frac{dE}{dt} = -\left(\frac{RT}{2nF}\right)\left[\frac{\tau^{1/2}}{t(\tau^{1/2}-t^{1/2})}\right] \tag{7.6.1}$$

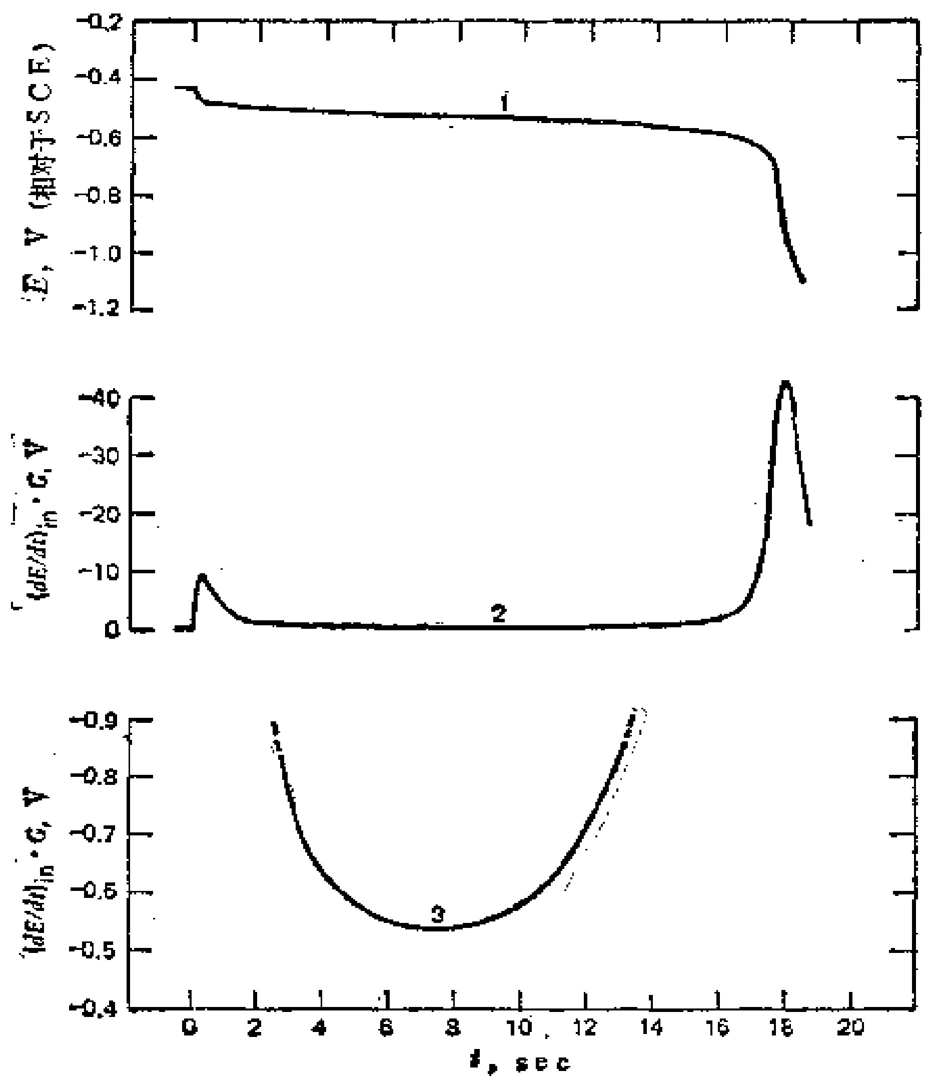


图 7.6.1 常规的和导数的实验计时电势图谱。浓度为6.28mM的Tl(Ⅰ)在0.1M KNO₃溶液中，在汞池的阴极（面积为1.38cm²）上，i =0.503mA时的还原。曲线1：常规的E-t曲线。曲线2：导数曲线。$(dE/dt)_{in}G$表示dE/dt(mV/sec)值乘上电路的增益G(0.1095$\mathrm{VmV^{-1}sec}$)。曲线3：和曲线2一样，极小值附近部分被放大
〔引自D. G. Peters and S. L. Burden, *Anal. Chem*, 38,530(1966).〕

尽管τ可以由导数曲线的最大值求得，但通过这种方法确定它会遇到与直接测定方法相同的问题。做为另一方案，彼得斯（Peters）和伯登（Burden）[29]推荐采用导数曲线的最小值来计算，对于一个能斯特过程，这个最小值在$t=4\tau/4$处。因为

$$(dE/dt)_{min,rev} = -(27/8)\left(\frac{RT}{nF\tau}\right) \quad (7.6.2)$$

$$= -0.08664/n\tau \text{Vsec}^{-1}(25℃) \quad (7.6.3)$$

τ 可以由$(dE/dt)_{min}$直接计算得到。典型的实验结果如图7.6.1所示。

对于一个完全不可逆的反应来说（见方程式7.3.6）有：

$$\frac{dE}{dt} = -\left(\frac{RT}{2\alpha n_a F}\right)[t^{1/2}(\tau^{1/2}-t^{1/2})]^{-1} \quad (7.6.4)$$

当$t=\tau/4$时出现的$(dE/dt)_{min}$具有如下数值：

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{min,irrev} = -\frac{2RT}{\alpha n_a F\tau} \quad (7.6.5)$$

由这种方法确定 τ 不存在双层充电的问题，因为 τ 值是在存在着相当大充电电流的过渡时间区之前的曲线部位求得的。然而，在计时电势图谱的开头，仍然存在大充电电流的贡献。即使如此，通过采用由$(dE/dt)_{min}$计算而得的 τ 值，并且应用包含在方程式（7.3.19）中的双层校正法，使计时电势测量扩展到低浓度（如$10^{-6}M Cd^{2+}$）和很短的时间（如 τ 值为μsec级）是可能的。[15,30,31]这种导数方法需要了解电极反应的可逆程度，如果反应是不可逆的，则又需了解 α 值，因而使这种方法的应用受到妨碍。

另外一种仪器的方法涉及到所得到的（dE/dt）值产生一个表示i_c的反馈信号。这个反馈信号叠加到施加于电解池的电流 i 上，结果得到一个比较恒定的 i_f[32]。这种方法需要一种相当复杂的仪器，并且只取得了部分成功，因为必须用已知的、假设的 C_d 常数值，才能得到 i_c。应用这种方法和一般的计时电势法于分析或机理问题，比起控制电势法[27,33,34]要少得多。

7.7 电量阶跃（恒电量）法

7.7.1 原　理

在电量阶跃（或恒电量脉冲）法中，将持续时间很短(如0.1～

1μsec)的电流脉冲施加于电解池，并记录脉冲后（即在开路的情况下）电极电势随时间的变化。电流脉冲的长度选择得足够地短，使得它只引起双电层的充电，因此，在这段时间里，即使很快的电荷传递反应也不能以显著的程度进行。脉冲仅用来引入一个电量增量Δq，实际上在这些条件下电量注入的方法，或者引入脉冲的实际形状（恒电量脉冲）是次要的。例如，电量的引入可以是借助于小电容器跨接到电化学电解池使其放电（图7.7.1），也可以用通过一个电容器或开关二极管连接脉冲发生器。对于图 7.7.1 所示的电路，当继电器在位置A时，电容器C_{inj}由电压源V_{inj}充电，直到电容器充电达到如下数值为止：

$$\Delta q = C_{inj}V_{inj} \tag{7.7.1}$$

例如，当$V_{inj}=10\text{V}$，$C_{inj}=10^{-9}\text{F}$时，$\Delta q=0.01\mu\text{C}$。当继电器转换到位置B时，电量输入电化学电解池，因为双层电容C_d比C_{inj}大得多，所以，基本上所有的电量都流入电解池。注入这些电量所需要的时间取决于电解池的电阻R_Ω（图7.7.2)，注入电量的时间常数大致是$C_{inj}R_\Omega$（见习题7.6)。所注入的电量导致电极电势偏离它的最初值E_{eq}而达到$E(t=0)$值，这里，

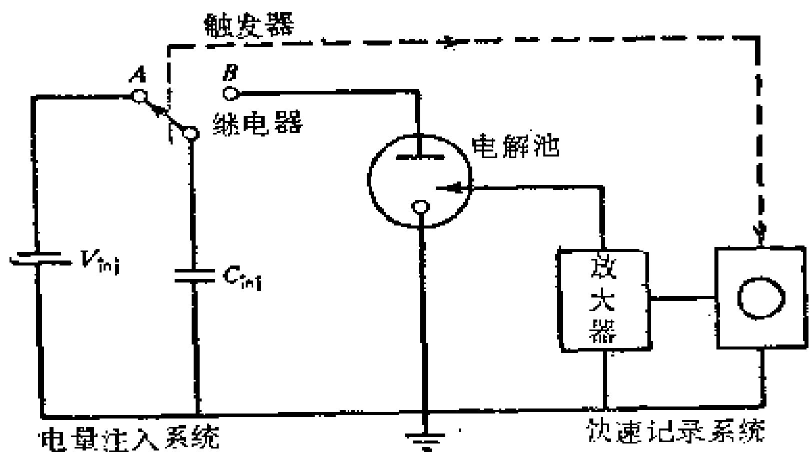


图 7.7.1　电量阶跃法或恒电量脉冲法电路示意图。实际上，一开始电解池可以通过恒电势仪维持在电势Eeq值，恒电势仪在电量即将注入前断开

$$E(t=0)-E_{eq}=\eta(t=0)=\frac{-\Delta q}{C_d} \tag{7.7.2}$$

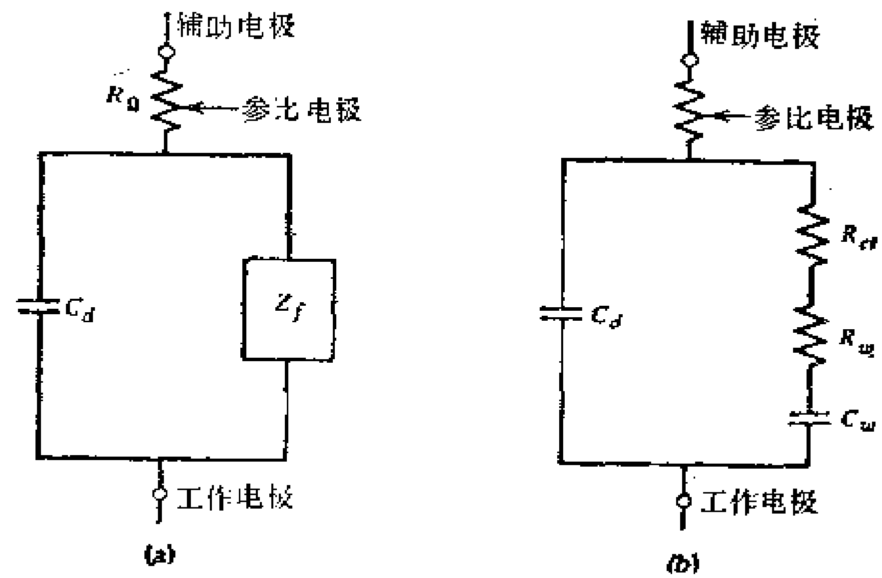


图 7.7.2 电解池的等效电路，在图(a)中，R_Ω是溶液电阻，C_d是双层电容，Z_f是法拉第阻抗。在图(b)中，Z_f的组元为电荷传递电阻R_{ct}和沃伯格（Warburg）阻抗R_w和C_w组成。它们由扩散速度来决定（见第9.1.3节）

这时，C_d上的电量通过法拉第阻抗放电，当$\eta(t)$下降到零时，开路电势反过来移动到E_{eq}。在这种情况下，由于总的外电流为零，所以，从式（7.3.10）和（7.3.11）可得：

$$i_f = -i_c = C_d\left(\frac{d\eta}{dt}\right) \tag{7.7.3}$$

或

$$\eta(t) = \eta(t=0) + \frac{1}{C_d}\int_0^t i_f dt \tag{7.7.4}$$

含有i_f的适当的表达式（7.7.4）的解，给出所求的E（或η）随t变化的表达式。值得注意的是，如果在$E(t=0)$处不可能有法拉第反应（即在理想极化电极上）发生，则C_d仍保持为充电状态，电势就不会衰减〔即当$i_f=0$时，在全部t内，$E=E_{eq}+\eta=E_{eq}+\eta(t=0)$〕。现在，我们要探讨一些感兴趣的情况，即恒电量脉冲后的$E-t$行为。理论处理的细节已由德拉海[35,36]和赖木茨[37,38]及其同事们给出，他们最早描述了这种方法的应用。

7.7.2 小信号分析

当电信号的幅值足够小时，即当$\eta(t=0) \ll RT/nF$时，线性的$i-E$特性（3.5.33）式可以用于(7.7.4)式。让我们首先来研究浓度极化可以忽略的完全不可逆反应的情况，这样，i-η关系式简化为

$$-\eta=\left(\frac{RT}{nFi_0}\right)i \tag{7.7.5}$$

由（7.7.4）式可得：

$$\eta(t)=\eta(t=0)-\frac{i_0 nF}{RTC_d}\int_0^t \eta(t)dt \tag{7.7.6}$$

这个方程可以容易地由拉氏变换法求解（习题7.7）得到：

$$\eta(t)=\eta(t=0)\exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) \tag{7.7.7}$$

$$\tau_c=\frac{RTC_d}{nFi_0} \tag{7.7.8}$$

这样，在这些条件下，电势以时间常数τ_c，按指数规律朝着E_{eq}值的方向衰减，这里，τ_c是由电荷传递反应（图7.7.3）的速度所控制。这个结果也可以由图7.7.2b所示的等效电路得到，并认为可忽略掉R_w和C_w，于是C_d，通过由（3.5.15）式得到的电荷传递电阻R_{ct}，以时间常数C_dR_{ct}进行放电。当(7.7.7)式可适用时，$\ln|\eta|$对t的图为直线，截距为$|\eta(t=0)|$〔它可借助于（7.7.2）式确定C_d〕，斜率为$-1/\tau_c$，它给出交换电流密度。

另一方面，当R_{ct}与物质传递项相比可以忽略时，如下的表达式可适用：

$$\eta(t)=\eta(t=0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\operatorname{erfc}\left[\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)^{1/2}\right] \tag{7.7.9}$$

$$\tau_D^{1/2}=\frac{RTC_d}{n^2F^2}\left(\frac{1}{C_O^* D_O^{1/2}}+\frac{1}{C_R^* D_R^{1/2}}\right) \tag{7.7.10}$$

电荷传递和物质传递项都重要的这种普遍的小信号表达式为[38]：

$$\eta(t)=\frac{\eta(t=0)}{\gamma-\beta}[\gamma\exp(\beta^2 t)\mathrm{erfc}(\beta t^{1/2})-\beta\exp(\gamma^2 t)\mathrm{erfc}(\gamma t^{1/2})] \tag{7.7.11}$$

$$\beta,\gamma=\frac{\tau_D^{1/2}}{2\tau_c}\pm\frac{[(\tau_D/4\tau_c)-1]^{1/2}}{\tau_c^{1/2}} \tag{7.7.12}$$

（式中，+涉及β，−涉及γ）。注意，$\beta+\gamma=\tau_D^{1/2}/\tau_c$，$\beta\gamma=1/\tau_c$。

很清楚，当（7.7.7）式适用时，为了确定i_0，对实验数据进行分析是最容易的这要求。$\tau_c \gg \tau_D$恒电量数据和衰减曲线分析的详细讨论曾有过报导[39,40]。

7.7.3 大阶跃—恒电量分析

假设施加一个足够大的电量阶跃，使得电势从E_{eq}变化到$E(t=0)$，这里，$E(t=0)$对应伏安波的扩散平台。我们还将假设双层电容C_d与这个范围的电势无关。在这些条件下，平板电极上所流过的法拉第电流可由（5.2.11）式求得，将这个表达式引入（7.7.4）式可得到：

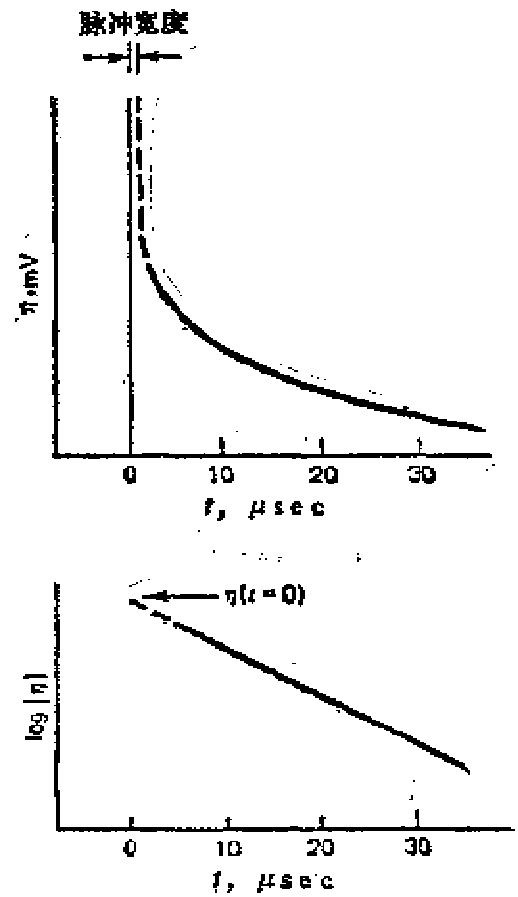


图 7.7.3 完全不可逆反应的典型电量阶跃超电势-时间衰减曲线

$$E(t)=E(t=0)+\left(\frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}C_d}\right)\int_0^t t^{-1/2}dt \tag{7.7.13}$$

$$\Delta E=E(t)-E(t=0)=\frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^* t^{1/2}}{\pi^{1/2}C_d} \tag{7.7.14}$$

式中ΔE的符号是正号，因为这个电极从较负的起始电势值朝较正的电势值方向衰减。ΔE对$t^{1/2}$的图是线性的，其截距为零，斜率为$2nFAD_O^{1/2}C_O^*/\pi^{1/2}C_d$，此斜率与溶液的浓度成正比（图7.7.4）。有

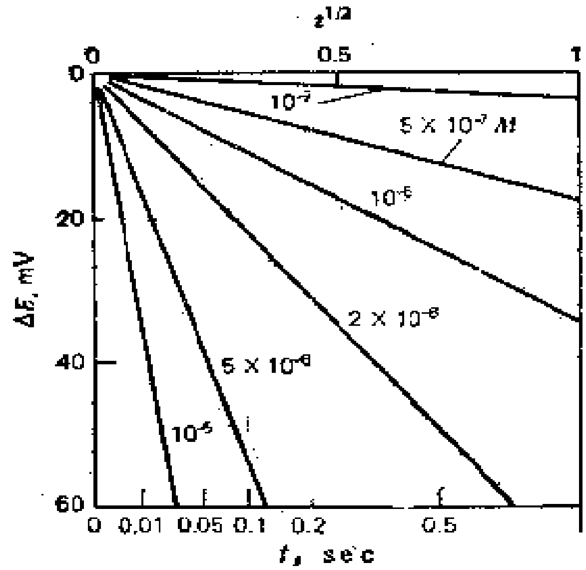


图 7.7.4 平板电极在几个C_0^*值所测得的ΔE对t的曲线。此时$n=2$，$D=10^{-5}cm^2/sec$，$C_d=20\mu F/cm^2$。〔引自P. Delahay *Anal.Chem.*, 34, 1267(1962).〕

人提议用这种方法来测定低浓度的电活性物质[41,42]，但是由于这种方法需要记录$E-t$曲线和难以实现自动化（例如，不如脉冲极谱容易自动化，）所以它至今尚未被广泛采用。这种方法也可以推广到伏安特性波上升部分大的电势偏移，例如，对一个可逆过程来说，只要在小的ΔE值内进行测量，使得E值保持在靠近E（$t=0$）处，并且，在测量期间，表面浓度没有明显的变化的话，则对法拉第电流的恰当方程式是（5.4.16）式。在任意电势值下，ΔE对$t^{1/2}$作图所得曲线的斜率对E作图，可得电量－阶跃伏安图谱，它象普通的伏安图谱[43]。因为这种方法需要测定每个数据点的斜率、增量Δq的变化所引起的电势变化，并且在每个阶跃前要使初始条件得到恢复，所以它需要用数字计算机进行控制并获得数据。

7.7.4 电量阶跃法的应用

在这一节中所论述的电量阶跃法或恒电量法在电极反应的研究中具有某些优点。因为测量是在没有任何净外电流通过的开路条件下进行的，所以，欧姆降并不重要。可在高电阻的介质中进行测量。此外，由于衰减是双层电容的放电所造成，所以，法拉第电流和充电电流的竞争被i_c和i_f的等式所代替，而C_d不再干扰测量了。然而，在电量阶跃测量中仍存在某些固有的局限性。高的R_u值增加了把电量输送到电解池所需要的时间。此外，在电量注入的瞬间，电解池上出现高电压V_{inj}；这使测量放大器过载，放大器必须调节到一个

高灵敏度，才能测出ΔE很小的变化，同时还要求放大器能够很快地从过载状态中复原。由杂散电容引起寄生振荡，并常在脉冲以后，产生不匹配的阻抗。这样，一般说来，在脉冲后的0.5μsec的时间间隔内是不能进行测量的。这种方法看来似乎可以适用于确定i_0值(约达0.1A/cm²以下）或k^0值（约到0.4cm/sec)。有关电量阶跃法的实验条件的讨论和应用方面的综述文章已有发表[40]。

7.8 参考文献

1. H. J. S. Sand, *Phil. Mag.*, **1**, 45 (1901).
2. R. W. Murray and C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 64, 182 (1962).
3. Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.*, **12**, 5 (1906).
4. P. Delahay and T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953).
5. L. B. Anderson and D. J. Macero, *Anal. Chem.*, **37**, 322 (1965).
6. Y. Okinaka, S. Toshima, and H. Okaniwa, *Talanta*, **11**, 203 (1964).
7. P. Delahay and T. Berzins, *J. Chem. Phys.*, **23**, 972 (1955); *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6448 (1955); *Z. Elektrochem.*, **59**, 792 (1955).
8. H. Gerischer and M. Krause, *Z. Physik. Chem.*, N.F., **10**, 264 (1957); **14**, 184 (1958).
9. H. Matsuda, S. Oka, and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5077 (1959).
10. M. Kogoma, T. Nakayama, and S. Aoyagi, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 123 (1972).
11. T. Rohko, M. Kogoma, and S. Aoyagi, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 45 (1972).
12. M. Kogoma, Y. Kanzaki, and S. Aoyagi, *Chem. Instr.*, **7**, 193 (1976).
13. J. J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 379 (1960).
14. A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 340 (1963).
15. P. E. Sturrock, G. Privett, and A. R. Tarpley, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 303 (1967).
16. W. T. deVries, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 31 (1968).
17. R. S. Rodgers and L. Meites, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 1 (1968).
18. M. L. Olmstead and R. S. Nicholson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1650 (1968).
19. A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **33**, 11 (1961).
20. H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3344 (1939).
21. H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 1121 (1963).
22. A. C. Testa and W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 1320, 1324 (1961).
23. T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4205 (1953).
24. F. H. Beyerlein and R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **40**, 286 (1968).
25. H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 1121 (1963).
26. P. Delahay and G. Mamantov, *Anal. Chem.*, **27**, 478 (1955).
27. C. N. Reilley, G. W. Everett, and R. H. Johns, *Anal. Chem.*, **27**, 483 (1955).
28. H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **36**, 971 (1964).
29. D. G. Peters and S. L. Burden, *Anal. Chem.*, **38**, 530 (1966).

30. P. E. Sturrock, J. L. Hughey, B. Vaudreuil, G. O'Brien, and R. H. Gibson, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1195 (1975).
31. P. E. Sturrock and R. H. Gibson, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 629 (1976).
32. W. D. Shults, F. E. Haga, T. R. Mueller, and H. C. Jones, *Anal. Chem.*, **37**, 1415 (1965).
33. L. Gierst and A. Juliard, *Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet.*, 2nd meeting, 1950, pp. 117, 279.
34. D. G. Davis, *Electroanal. Chem.*, **1**, 157 (1966).
35. P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2204 (1962); *Anal. Chem.*, **34**, 1161 (1962).
36. P. Delahay and A. Aramata, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2208 (1962).
37. W. H. Reinmuth and C. E. Wilson, *Anal. Chem.*, **34**, 1159 (1962).
38. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **34**, 1272 (1962).
39. J. M. Kudirka, P. H. Daum, and C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **44**, 309 (1972).
40. H. P. van Leeuwen, *Electrochim. Acta*, **23**, 207 (1978).
41. P. Delahay, *Anal. Chem.*, **34**, 1267 (1962).
42. P. Delahay and Y. Ide, *Anal. Chem.*, **34**, 1580 (1962).
43. J. M. Kudirka, R. Abel, and C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **44**, 425 (1972).

7.9 习　题

7.1 根据本章所给假设，推导出方程式7.3.12。

7.2 对于在半无限线性扩散条件下，物质O的正向还原的电流反向计时电势法来说，通过恰当地选择正向（还原）反应时的电流i_f和反向（氧化）反应的电流i_r可使反向的过渡时间等于正向电解时间。试求出$\tau_r=t_f$时的i_f/i_r的比值。

7.3 某分析工作者在汞池阴极上由计时电势法测定铅和镉的混合物。在所用的电解池中，Pb^{2+}溶液的浓度为1.00mM，通过的电流为273mA，测得$\tau=25.9$sec和$E_{\tau/4}=-0.38$V（相对于SCE）。Cd^{2+}溶液的浓度为0.69mM，通过的电流为136mA，给出$\tau=42.0$sec和$E_{\tau/4}=-0.56$V（相对于SCE）。

有一未知的Pb^{2+}和Cd^{2+}混合物，通以56.5mA的电流进行还原时产生双波，$\tau_1=7.08$sec，$\tau_2=7.00$sec。试计算在混合物中Pb^{2+}和Cd^{2+}的浓度。双电层和其它基底物质的影响可以忽略。

7.4 试证明：如果程序电流计时电势法中采用$i(t)=\beta t^{1/2}$，对于某一种物质的分步还原$n_1=n_2$，则有$\tau_1=\tau_2$。

7.5 探讨图7.4.1所示的结果。计算过渡时间，并用此数据得到有关电极反应的信息。

7.6 讨论图7.9.1所表示的电路，它的特点是恒电量脉冲实验中用于注入电量。开始用10V电池组对C_{inj}进行充分的充电。当平衡后把开关闭合，在C_d和C_{inj}上将保存多少电量？对C_d充电大约需用多长时间？

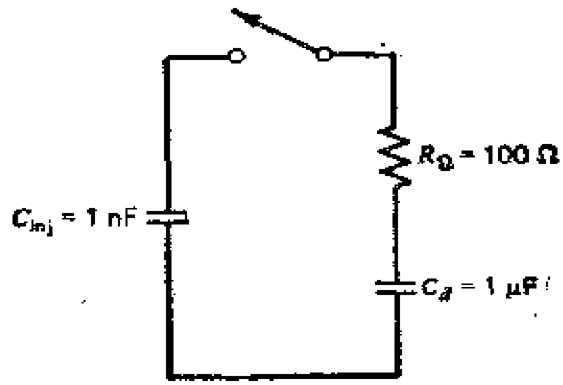


图 7.9.1

7.7 试用拉氏变换法解（7.7.6）式求出（7.7.7）式。

7.8 试推导出对球形指示电极与（7.7.14）式相类似的在扩散控制区的大阶跃恒电量响应方程式。

7.9 假设在0.1*M*HCl溶液中含有1m*M*Cd^{2+}，用恒电量法，在面积为0.05 cm^2的悬汞滴上进行分析。$Cd^{2+}/Cd(Hg)$偶的形式电势是－0.61V（相对于SCE），假定电极的起始电势保持在－0.4V（相对于SCE），然后有充足的电量施于其上，使其电势即刻移至－1.0V（相对于SCE），假定微分的和积分的双层电容是10$\mu F/cm^2$，那么，对初始电势移动，需要多少电量？在电量注入后，要使电势降回到－0.9V，需要花多长时间？取D＝$10^{-5}cm^2sec$。

7.10 巴尔克等〔*Faraday Disc.Chem.Soc*.56,41(1974)〕做了如上实验：从用来照射汞池工作电极的双频率红宝石激光器发出15nsec(纳秒)的脉冲，引起电极发射出电子。在溶剂化并参加反应之前，电子似乎运行了约50 Å。

当电子被发射进含有N_2O的 1*M*kCl的水溶液中时，发生如下反应：

$$e_{aq}+N_2O+H_2O\longrightarrow OH\cdot+N_2+OH^-$$

当电势比－1.0V（相对于 SCE）还负时，羟氧自由基容易被还原。

被照射的工作电极对闪光的响应是遵循恒电量法的。可以得到图7.9.2所示的这样一些曲线，试解释这些曲线的形状。Δ*E*是相对于起始电势测得的。

7.11 巴尔克的方法（见习题7.10）也可以用来生成氢原子和研究它们的电化学。在酸性介质中生成氢原子的反应是：

$$H_3O^++e_{aq}\longrightarrow H\cdot+H_2O$$

研究氢的放电反应的研究者们往往认为H·是一种中间体，并认为氢气是

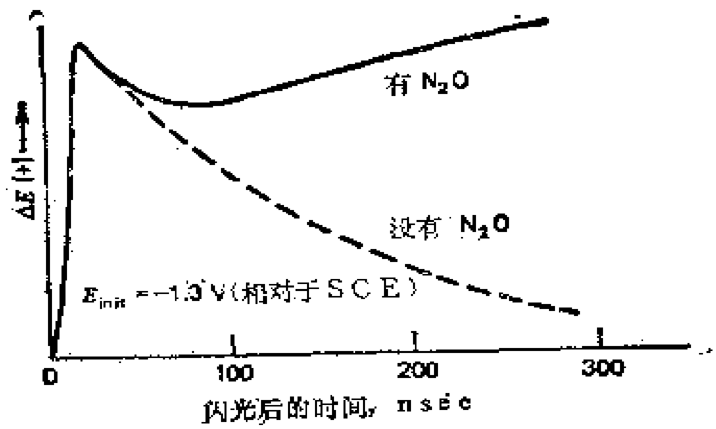


图 7.9.2 闪光后的时间，nsec

由于这种中间体在进一步高速的异相过程中还原所产生的：

$$(H\cdot)_{free} + e + H_3O^+ \longrightarrow H_2 + H_2O \qquad (a)$$

或

$$(H\cdot)_{free} \xrightarrow{k} (H\cdot)_{ads}$$

$$(H\cdot)_{ads} + e + H_3O^+ \longrightarrow H_2 + H_2O \qquad (b)$$

至于H·是处于游离态或吸附态仍有争论。实际上，巴尔克通过对H·的电还原速率和它与乙醇的均相反应的速度（产生非电活性产物）的比较提出了这个问题。他发现[*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75, 728(1971)]在−0.9V至−1.3V（相对于SCE）的电势区，参加电还原的那部分H·与正势无关。他的观测告诉我们，在(a)和(b)中间，应选择哪一个才是电确的？

第八章 涉及强制对流的方法——流体动力学方法

8.1 引 言

电极相对溶液做运动的电化学技术是很多的。它们包括电极处于运动状态的体系（诸如旋转圆盘，旋转丝，流汞电极，旋转汞电极，振动电极）或者是强制溶液流通过静止不动的电极体系（在流体流中的锥状、管状、网状和堆积床电极、鼓泡电极）。滴汞电极实际上就是这样的体系，可是在第五章已叙述的是用近似方法处理的。涉及到反应物和产物的对流物质传递的一些方法有时人们叫它流体动力学方法。例如，测量极限电流或 $i-E$ 曲线的一些技术分别叫做流体动力学电流法和流体动力学伏安法。

流体动力学方法的优点是达到稳态快，测量精度高（如用数字电压表），常常不需要记录仪或示波器。此外，在稳态下，双层的充电不包括在测量中。还有此法中电极表面上物质传递的速度要比扩散快得多，于是，就物质传递对电子传递动力学的影响来说，其所占的分量要小。虽然乍一看在稳态的对流方法中失去了可贵的时间变量，然而并非如此，因为从电极的转速或者溶液相对于电极的流速中已把时间包括在实验之中了。双电极技术可以用来给出静止电极技术中反向方法所给出的同样类型的信息。在流动液体的连续监控中，以及象电合成所用的大规模反应器的处理中，对这些方法也感兴趣（见第10.6节）。

提供已知的可再现的物质传递条件的流体动力学电极的结构，比提供静止电极要难。这种方法中的理论处理也是非常难的，在电化学处理以前要涉及到解流体动力学问题（即确定溶液流速度分布和转速，溶液粘度和密度的函数关系）。很少能够得到收敛的或精确的解。虽然根据实验者的设想与智谋提出了少数几种可能的电极构

型和流动方式，但是最为方便且广泛应用的体系是旋转圆盘电极。这种电极服从严格的理论处理，并且容易采用各种材料做成。下面涉及最多的是它和它的一些变种。

8.2 对流体系的理论处理

对流体系的最简单处理是基于扩散层方法。在这种模型中，假设对流维持所有物质的浓度均匀且在距电极某一定距离 δ 之外，浓度等于本体值。在 $0 \leq x \leq \delta$ 这一层之内，没有溶液流动，物质传递是由于扩散造成的。于是，对流的问题就转化为扩散问题，此时
引入了可调整的参数 δ。这是一个基本的方法，它曾在第一章中处 2
理稳态物质传递时用过。但是，这种方法并不能获得表示电流如何与流动速度、转速、溶液粘度和电极尺寸所关联的方程式。它也不能用于双电极技术或用来预言不同物质的相对物质传递速度。较为严格的方法是从对流-扩散方程式和溶液中速度分布开始的。它们或是用分析法解出或是用更为常见的数值法解出；在大多数情况下只要求稳态解。

8.2.1 对流-扩散方程式

对于物质 j 的流量$\mathbf{J}_j$的普遍方程式是（方程式4.1.9）

$$\mathbf{J}_j = -D_j\nabla C_j - \frac{z_jF}{RT}D_jC_j\nabla\phi + C_j\mathbf{v} \qquad (8.2.1)$$

式中右方第一项表示扩散，第二项表示迁移，最后一项为对流。对于含有过剩支持电解质的溶液，离子迁移项可以忽略；我们将假定这是本章的大多数情况（但见第8.3.5节）。速度矢量 $\mathbf{v}$ 表示溶液的运动，并且在直角坐标系中由下式给出

$$\mathbf{v}(x,y,z) = \mathbf{i}v_x + \mathbf{j}v_y + \mathbf{k}v_z \qquad (8.2.2)$$

此处 $\mathbf{i}$，$\mathbf{j}$和$\mathbf{k}$是单元矢量，v_x，v_y和v_z 是在（x, y, z）点上的溶液分别在x，y和 z 方向的速度。同样在直角坐标中

$$\nabla C_j = \mathbf{grad}C_j = \mathbf{i}\frac{\partial C_j}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial C_j}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial C_j}{\partial z} \qquad (8.2.3)$$

C_j随时间的变化为

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_j = \mathbf{div}\mathbf{J}_j \qquad (8.2.4)$$

把（8.2.1）和（8.2.4）结合，假设没有迁移，且D_j不为x，y和z的函数，我们得到普遍的对流-扩散方程式：

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j\nabla^2 C_j - \mathbf{v}\cdot\nabla C_j \qquad (8.2.5)$$

拉普拉斯算符 ∇^2 的形式在表4.3.2中给出。例如，对于一维扩散和对流，（8.2.5）式是

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j\frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - v_y\frac{\partial C_j}{\partial y} \qquad (8.2.6)$$

应当指出，在对流不存在时(即$\mathbf{v}=0$或$v_y=0$)，(8.2.5)式和(8.2.6)式就简化为扩散方程式。浓度分布$C_j(x, y, z)$，根据表面浓度梯度对电流解出对流-扩散方程式以前，速度分布$\mathbf{v}(x, y, z)$的表述式对x, y, z，转速等等必须是已知的。

8.2.2 速度分布的确定

虽然在一定深度上讨论流体动力学超出了这一章的范围，然而对某些概念，术语和方程式的扼要的讨论将会有助于对方法与其导出的结果的某些感性认识。对于不可压缩液体（即流体的密度对时间和空间恒定），速度分布是根据恰当的边界条件解连续方程（8.2.7）和纳威尔-斯托克斯（*Navier-Stokes*）方程（8.2.8）获得。连续方程：

$$\nabla\cdot\mathbf{v} = \mathbf{div}\ \mathbf{v} = 0 \qquad (8.2.7)$$

是不可压缩性的描述，而下面的方程：

$$d_s\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \eta_s\nabla^2\mathbf{v} + \mathbf{f} \qquad (8.2.8)$$

表述了液体的牛顿第一定律（$\mathbf{F}=m\mathbf{a}$）；左方表示$m\mathbf{a}$（每单位体积；d_s是密度），右方表示体积单元上的力（P是压力；η_s是粘度；$\mathbf{f}$是重力作用在液体单位体积上的力）。$\eta_s\nabla^2\mathbf{v}$项表示摩擦力。这个

方程通常写成以下形式

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt}=\frac{-1}{d_s}\nabla P+\nu\nabla^2\mathbf{v}+\frac{\mathbf{f}}{d_s} \qquad (8.2.9)$$

这里 $\nu=\eta_s/d_s$ 称为动力粘度，其单位为 cm^2/sec；对于水和稀的水溶液，近于20℃时ν约为$0.01cm^2/sec$。$\mathbf{f}$ 项表示由溶液中密度梯度的建立所引起的自然对流的影响。

在流体动力学问题中通常讨论的有两种类型的流体流动（图8.2.1）。当流动平滑且稳定时，就象各个层（层状）液体都具有稳定和特有速度那样，这种流动叫做层流。例如，水通过一个光滑管子的流动就是层流，在壁上流动速度为零（由于流体和壁之间的摩擦），且在管子中心有最大流速。当流动引起不稳定和紊乱运动时，此时在一个具体方向上的净流动只有平均值，这种流动称为湍流。这种类型的流动可以由在管子中放一块挡板造成对液流的阻挡而形成。

求解流体动力学方程式需要定出体系的模型，在恰当的坐标系上（线性的，柱状的等等）写出方程式，指定边界条件，一般是用数值解出。在电化学问题中只对稳态速度分布感兴趣，因此(8.2.9)式是对$dv/dt=0$时解出的。常常把方程式以无因次变量组重写。在许多流体动力学问题中常见的无因次变量是雷诺数Re，这个数的构成是在具体问题中选择特征速度v_{ch}（cm/sec）和特征长度 l（cm），并把问题中所有速度和距离通过除以v_{ch}和 l 转化为无因次量。把这种步骤用于（8.2.9）式所得到的无因次参数（Re）由下式给出

$$\mathrm{Re}=v_{ch}l/\nu \qquad (8.2.10)$$

它正比于流体的速度，因此，雷诺数越高意味着流动速度或电极转速越高。当流速低于某一临界雷诺数 Re_{cr} 时，流动维持层流。当$\mathrm{Re}>\mathrm{Re}_{cr}$时，流动状态变成湍流。

流体动力学问题的公式和解的普遍处理，尤其在它们涉及到电化学中的问题时，可以在文献中找到（1～5）。

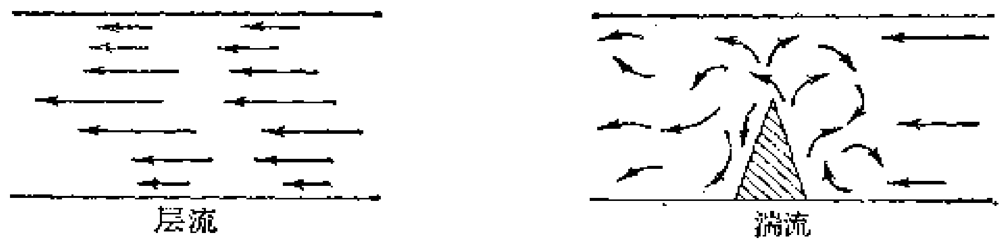


图 8.2.1 流体流动类型。箭头表示瞬时局部流体流速

8.3 旋转圆盘电极

旋转圆盘电极（RDE）是能够把流体动力学方程和对流-扩散方程在稳态时严格解出的少数几种对流电极体系中的一种。这种电极在结构上非常简单，它是把一个电极材料作为圆盘嵌入到绝缘材料做的棒中。例如，一种普遍采用的形式是将铂丝封装在玻璃管中，烧结的末端是水平的，并且垂直于棒轴。通常将金属嵌入聚四氟乙烯、环氧树脂或其它塑料中（图8.3.1）。虽然文献上提出对绝缘壁的形状的要求是严格的，且圆盘的准确的对中[6]也是重要的，可是实际上这些因素一般不会造成什么困难，只是在高的转速下可能形成湍流和旋涡。更为重要的是在电极材料和绝缘套之间不要有溶液渗漏。电极直接装在电动机上，用卡盘或是用挠性旋转轴，或是用皮带轮使其在一定频率 f 下旋转（每秒转数）。有意义的参数是角速度 ω（sec^{-1}），$\omega=2\pi f$。电接触是用电刷接触电极；在RDE上所测量的电流的噪声大小和这种接触有关，碳-银（Graphalloy）是常用的一种电接触材料。RDE的结构和使用的细节在里迪福德（Riddiford）[6]

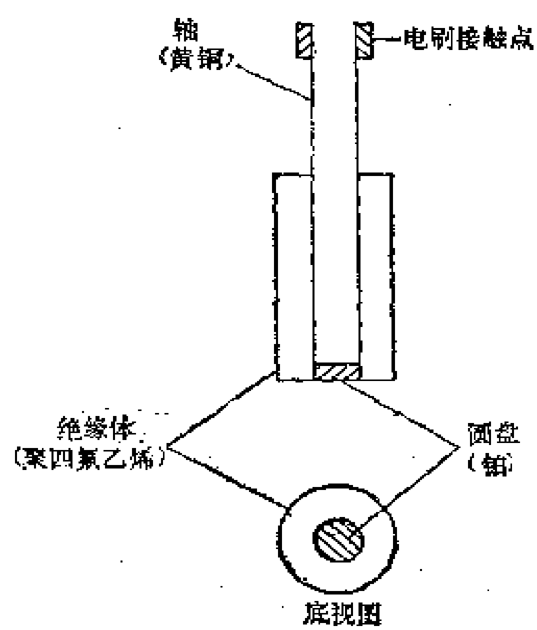


图 8.3.1 旋转圆盘电极

和亚当斯（Adams）[7]精辟的综述中已给出；RDE也可以在市场上购到。

8.3.1 RDE上的速度分布

在旋转圆盘附近流体的速度分布$\mathbf{v}$曾经由冯卡曼（von Karman）科克伦（Cochran）[1]在稳态条件下通过解流体动力学方程式而得到。定性地看，旋转的圆盘拖着其表面上的液体，并在离心力的作用下把溶液由中心沿径向甩出。圆盘表面的液体由垂直流向表面的液流补充。由于体系是对称的，把流体动力学方程式写成柱坐标y，r和ϕ是方便的（图8.3.2）。对于柱坐标

$$\mathbf{v}=\mu_1 v_r+\mu_2 v_y+\mu_3 v_\phi \tag{8.3.1}$$

$$\nabla=\mu_1(\partial/\partial r)+\mu_2(\partial/\partial y)+(\mu_3/r)(\partial/\partial\phi) \tag{8.3.2}$$

这里μ_1，μ_2和μ_3是在r，y和ϕ正向变化的方向上，给定点上的单位矢量。与一般的笛卡儿矢量$\mathbf{i}$，$\mathbf{j}$和$\mathbf{k}$相反，矢量μ_1和μ_3所具有的方向取决于这个点的位置；因此散度和拉普拉斯算符有更复杂的形式。具体说

$$\nabla\cdot\mathbf{v}=\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}(v_r r^2)+\frac{\partial}{\partial y}(v_y r^2)+\frac{\partial}{\partial\phi}v_\phi\right] \tag{8.3.3}$$

$$\nabla^2=\frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(r\frac{\partial}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right] \tag{8.3.4}$$

假设不存在重力的影响（$\mathbf{f}=0$），且在圆盘边缘没有特殊流动的影响，则在圆盘表面上（$y=0$），$v_r=0$，$v_y=0$和$v_\phi=\omega r$。这就是说，在圆盘表面上的溶液以角速度ω被拖带。在本体溶液中（$y\to\infty$），$v_r=0$，$v_\phi=0$和$v_y=-U_0$。于是，远离圆盘处没有r和ϕ方向的流动，但是溶液以有限速度U_0流向圆盘，U_0是由问题的解定出，冯卡曼和科克伦对这个问题的处理给出以无因次变量γ表示的无穷级数形式的速度值，这里

$$\gamma=\left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2}y \tag{8.3.5}$$

$$v_r = r\omega F(\gamma) = r\omega\left(a\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3}b\gamma^3 + \cdots\right) \quad (8.3.6)$$

$$v_\phi = r\omega G(\gamma) = r\omega\left(1 + b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \cdots\right) \quad (8.3.7)$$

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2}H(\gamma) = (\omega\nu)^{1/2}\left(-a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b\gamma^4}{6} + \cdots\right) \quad (8.3.8)$$

$$a = 0.51023 \quad b = -0.6159$$

对于电化学研究用的旋转圆盘电极，重要的速度是v_r和v_y（图8.3.3）。靠近圆盘表面，$y \to 0$（或$\gamma \to 0$），这些速度是

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2}(-a\gamma^2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2 \quad (8.3.9)$$

$$v_r = r\omega(a\gamma) = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}ry \quad (8.3.10)$$

流速的矢量表示法示于图8.3.4。在y方向极限速度U_0为

$$U_0 = \lim_{y\to\infty} v_y = -0.88447(\omega\nu)^{1/2} \quad (8.3.11)$$

在$\gamma = (\omega/\nu)^{1/2}y = 3.6$时，$v_y \simeq 0.8U_0$。对应的距离$y_h = 3.6(\nu/\omega)^{1/2}$，称为流体动力学〔有时也叫动量或普兰特（*Prandtl*）〕边界层厚度，粗略地表示被旋转圆盘所拖带的液层厚度。对于水来说（$\nu \simeq 0.01$ cm²/sec）在ω值为100或10^4sec^{-1}时，y_h分别为0.036和3.6×10^{-3}cm。

8.3.2 对流-扩散方程式的解

一旦速度分布被定出，旋转圆盘电极的对流-扩散方程式（8.2.5），在有记录方便的坐标且有恰当的边界条件时就可以解出。让我们首先讨论一下稳态极限电流。当ω一定时，就会得到一个稳的定速度分布，此时

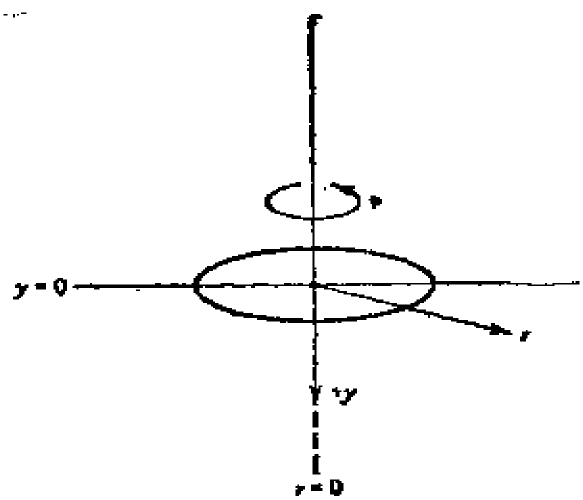


图 8.3.2 旋转圆盘的柱极坐标

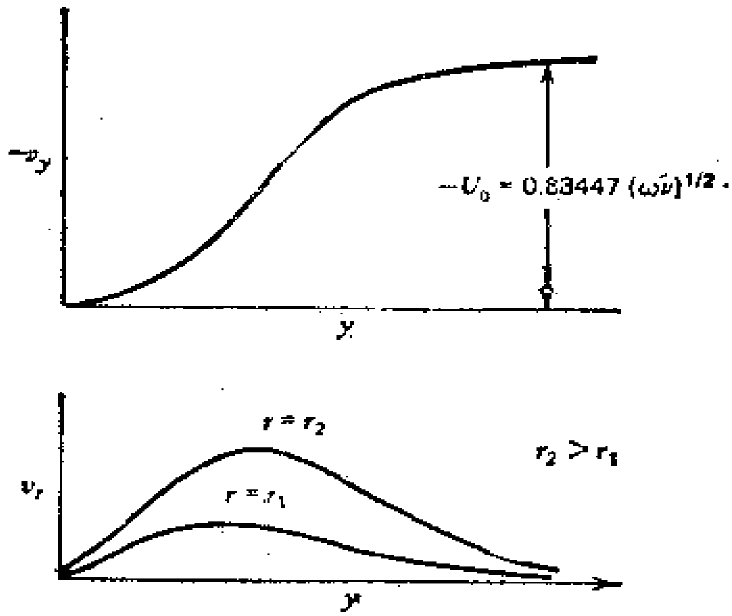


图 8.3.3 法向流速（v_y）和径向流速（v_r）作为 y 和 r 的函数的变化

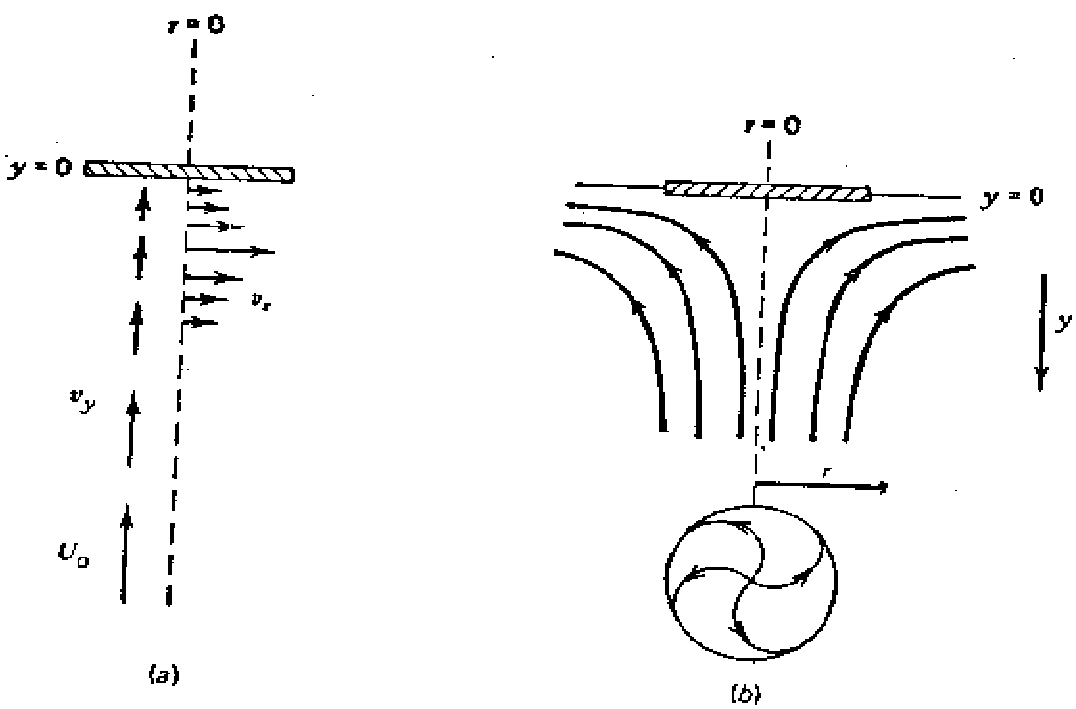


图 8.3.4 （a）靠近圆盘的流速的矢量表示，（b）示意的总流线（或流动）

电势阶跃到极限电流区域中〔即此处 $C_O(y=0)\approx 0$〕，就会引起一个类似于在无对流时所观察到的暂态电流。但是，在不搅动的溶液中的平板电极上暂态电流趋于零，而与此相反，在RDE上它衰退到一个稳态值。在这种条件下，电极附近的浓度不再为时间的函数，$\partial C_O/\partial t=0$，在柱坐标上写出的稳态对流-扩散方程式成为

$$v_r\left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right)+\frac{v_\phi}{r}\left(\frac{\partial C_O}{\partial \phi}\right)+v_y\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=D_O\left[\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_O}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial \phi^2}\right)\right] \tag{8.3.12}$$

在极限电流条件下，在 $y=0$ 处，$C_O=0$，并且 $\lim_{y\to\infty} C_O=C_O^*$。由于对称的原因，$C_O$ 并不是 ϕ 的函数；因此，$\partial C_O/\partial\phi=(\partial^2 C_O/\partial\phi^2)=0$。此外，$v_y$ 与 r 无关（8.3.8），并且在 $y=0$ 处，$(\partial C_O/\partial r)=0$。于是，圆盘电极的表面，即 $0\leq r\leq r_1$ 处（r_1 为圆盘半径），在全部 y 下 $(\partial C_O/\partial r)=0$。这就使（8.3.12）大大地简化为

$$v_y\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=D_O\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} \tag{8.3.13}$$

或把（8.3.9）式中的 v_y 代入，整理成

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}=\frac{-y^2}{B}\frac{\partial C_O}{\partial y} \tag{8.3.14}$$

这里 $B=D_O\omega^{-3/2}\nu^{1/2}/0.51$，它可以直接积分解出，为了容易进行，令 $X=\partial C_O/\partial y$，因此 $\partial X/\partial y=\partial^2 C_O/\partial y^2$。在 $y=0$ 时，$X=X_0=(\partial C_O/\partial y)_{y=0}$。于是，（8.3.14）式变为

$$\frac{\partial X}{\partial y}=\left(\frac{-y^2}{B}\right)X \tag{8.3.15}$$

$$\int_{X_0}^{X}\left(\frac{dX}{X}\right)=\left(\frac{-1}{B}\right)\int_0^y y^2 dy \tag{8.3.16}$$

$$\frac{X}{X_0}=\exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) \tag{8.3.17}$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial y}=\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0}\exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) \tag{8.3.18}$$

再一次积分，我们会得到

$$\int_0^{C_O^*} dC_O=\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0}\int_0^\infty \exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right)dy \tag{8.3.19}$$

右方的定积分用$z=y^3/3B$代入而求得，它是$(3B)^{1/3}\Gamma(4/3)$或0.8934$(3B)^{1/3}$。于是

$$C_O^*=\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0}0.8934\left(\frac{3D_O\omega^{-3/2}\nu^{1/2}}{0.51}\right)^{1/3} \tag{8.3.20}$$

和前面一样，电流是电极表面的流量，它为

$$i=nFAD_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} \tag{8.3.21}$$

这里在极限电流条件下〔(8.3.19)式右方的积分由$C_O=0$开始〕，$i=i_{l,c}$。根据方程式（8.3.20）和（8.3.21）我们得到列维奇（*Levich*）方程式：

$$i_{l,c}=0.620nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_O^* \tag{8.3.22}$$

这个方程式适用于RDE上完全为物质传递控制的条件，它预示$i_{l,c}$正比于C_O^*和$\omega^{1/2}$。它可以定出列维奇常数$i_{l,c}/\omega^{1/2}C_O^*$，它与RDE中扩散电流常数或伏安法中的电流函数或计时电势法中过渡时间常数相类似。回忆简单的稳态扩散层模型将给出（方程式1.4.9）

$$i_{l,c}=nFAm_OC_O^*=nFA\left(\frac{D_O}{\delta_O}\right)C_O^* \tag{8.3.23}$$

于是对于RDE

$$m_O=\frac{D_O}{\delta_O}=0.620D_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \tag{8.3.24}$$

$$\delta_O=1.61D_O^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \tag{8.3.25}$$

扩散层模型的概念和结果常常可以在RDE问题中加以运用，必要时，将适当的δ_O值的代入就会得到最终方程式❶。

❶ 根据流体动力学边界层y_h的表述，以及（8.3.25）式，我们得到$y_h/\delta_O\sim2(\nu/D)^{1/3}$。对于$H_2O$，$\nu=0.01cm^2/sec$，$D_O\approx10^{-5}cm^2/sec$，于是$\delta_O\approx0.05y_h$。无因次比值（$\nu/D$）常常在流体动力学问题中出现，它称为施密特数Sc。

尽管对于许多情况列维奇方程（8.3.22）已经足够了，但在速度表述式中利用更多的项而导出的改进式子还是可以见到的[8]。

8.3.3 浓度分布

在极限电流条件下浓度分布可以从（8.3.19）式由 0 到 $C_O(y)$ 积分而得到；于是

$$\int_0^{C_O(y)} dC_O = C_O(y) = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} \int_0^y \exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) dy \quad (8.3.26)$$

根据（8.3.20）我们得

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{C_O^*}{0.8934}(3B)^{1/3} \quad (8.3.27)$$

令 $u^3 = y^3/3B$；$dy = du(3B)^{1/3}$ 可以得到更为方便的形式。这时（8.3.26）式成为

$$C_O(y) = \left(\frac{C_O^*}{0.8934}\right)\int_0^Y \exp(-u^3)du \quad (8.3.28)$$

这里$Y = y/(3B)^{1/3}$。在此条件下，C_O的浓度分布示于图8.3.5。

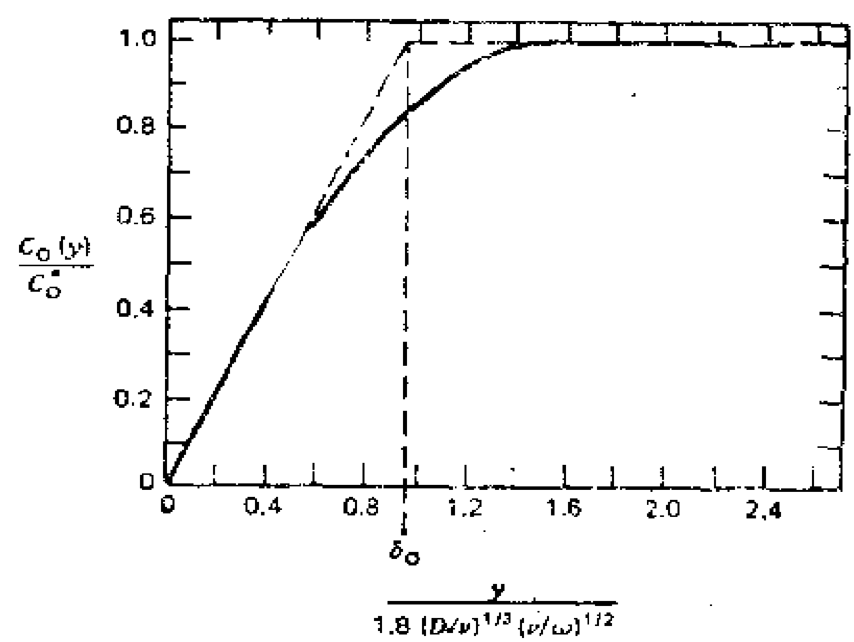


图 8.3.5 在无因次坐标上物质O的浓度分布

8.3.4 RDE上的普遍电流-电势曲线

在非极限电流条件下，只需要把（8.3.19）的积分限加以变化即可。一般说来，在$y=0$的情况下，$C_O=C_O(y=0)$和$(\partial C_O/\partial y)_{y=0}$是由类比（8.3.20）式给出，它是

$$C_O^* - C_O(y=0) = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} \int_0^\infty \exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) dy \quad (8.3.29)$$

于是

$$i = 0.620 nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}[C_O^* - C_O(y=0)] \quad (8.3.30)$$

或者由（8.3.22），

$$i = i_{l,c}\left[\frac{C_O^* - C_O(y=0)}{C_O^*}\right] \quad (8.3.31a)$$

另外，(8.3.30) 可以象（8.3.25）所定义的那样，以δ_O写出，得到

$$i = \frac{nFAD_O[C_O^* - C_O(y=0)]}{\delta_O} = nFAm_O[C_O^* - C_O(y=0)] \quad (8.3.31b)$$

应该指出，这个方程与第1.4节中由稳态近似所导出的相同。

由（8.3.30）可以导出RDE的电流-电势曲线，对于还原态（假定简单反应$O+ne \rightleftharpoons R$）的等效的表达式为

$$i = i_{l,a}\left[\frac{C_R^* - C_R(y=0)}{C_R^*}\right] \quad (8.3.32)$$

$$i_{l,a} = -0.620 nFAD_R^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_R^* \quad (8.3.33)$$

因此，对于能斯特反应，把O，R偶的能斯特方程与不同电流和极限电流方程相结合得到熟知的伏安波方程：

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(i_{l,c} - i)}{(i - i_{l,a})} \quad (8.3.34)$$

式中

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3} \quad (8.3.35)$$

应当指出，完全不可逆反应的波形与ω无关。因此，由于i_l随$\omega^{1/2}$变

化，故任一电势下的 i 也应随 $\omega^{1/2}$ 而变化。i 对 $\omega^{1/2}$ 的图偏离交于原点的直线，说明在电子传递反应中包含着某一动力学步骤。例如，对于完全不可逆反应〔见(3.2.5)式〕，圆盘电流是

$$i_D = nFAk_f(E)C_O(y=0) \qquad (8.3.36)$$

这里$k_f(E)=k^0\exp[-\alpha n_a F(E-E^{0'})/RT]$。根据（8.3.31）

$$i = nFAk_f(E)C_O^*\left[1-\left(\frac{i}{i_{l,c}}\right)\right] \qquad (8.3.37)$$

或重新整理且定义

$$i_K = nFAk_f(E)C_O^* \qquad (8.3.38)$$

（这里 i_K 表示在没有物质传递影响时的电流，例如在不可逆电子传递的波脚），则

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{l,c}} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.620nFAC_O^*D_O^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \qquad (8.3.39)$$

很清楚，只有当 i_K〔或$k(E)$〕很大时，$i/\omega^{1/2}C$ 才为常数。当不是这种情况时，i 对$\omega^{1/2}$作图成曲线，并在 $\omega^{1/2}\to\infty$时，以 $i=i_K$ 为极限（图8.3.6）。$1/i$对$1/\omega^{1/2}$ 的图应为直线且可以外推到$\omega^{1/2}=0$而得到$1/i_K$。在不同E值确定i_K就可以确定动力学参数 k^0 和 α（图8.3.7）。这一办法的典型运用在图 8.3.8 中加以描述，它表示的是在碱溶液中金电极上O_2还原为HO_2^-时那样的图。

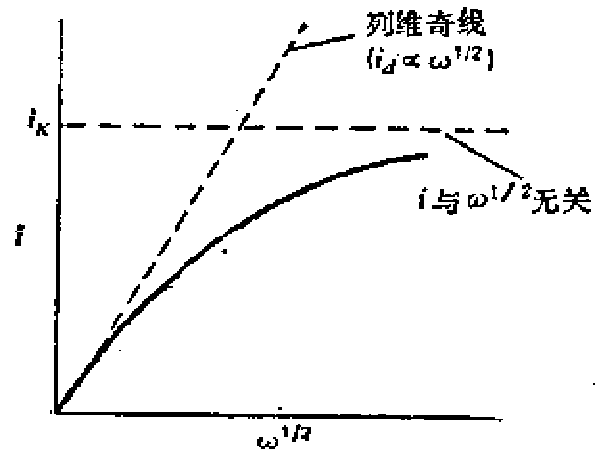


图 8.3.6 有慢动力学电极反应的RDE上i随$\omega^{1/2}$的变化（在恒定E_D下）

普遍的 $i-E$ 方程（即对于准可逆反应）可以用类似方式推导。于是 $i-\eta$方程（3.5.10）可以写成

$$\frac{i}{i_0}=\left[\frac{C_O(y=0)}{C_O^*}\right]b^{-\alpha}-\left[\frac{C_R(y=0)}{C_R^*}\right]b^{1-\alpha} \quad (8.3.40)$$

这里$b=\exp(nF\eta/RT)$。这个方程式与（8.3.31）和（8.3.32）结合可得到

$$\frac{1}{i}=\frac{b^{\alpha}}{1-b}\left(\frac{1}{i_0}+\frac{b^{-\alpha}}{i_{l,c}}-\frac{b^{1-\alpha}}{i_{l,a}}\right) \quad (8.3.41)$$

$$\frac{1}{i}=\frac{b^{\alpha}}{1-b}\left[\frac{1}{i_0}+\frac{1}{0.62nFA\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}\left(\frac{b^{-\alpha}}{D_O^{2/3}C_O^*}+\frac{b^{1-\alpha}}{D_R^{2/3}C_R^*}\right)\right] \quad (8.3.42)$$

这样，$1/i$对$\omega^{-1/2}$在一定的η下也是一直线，并且通过此图的截距可以求出动力学参数。

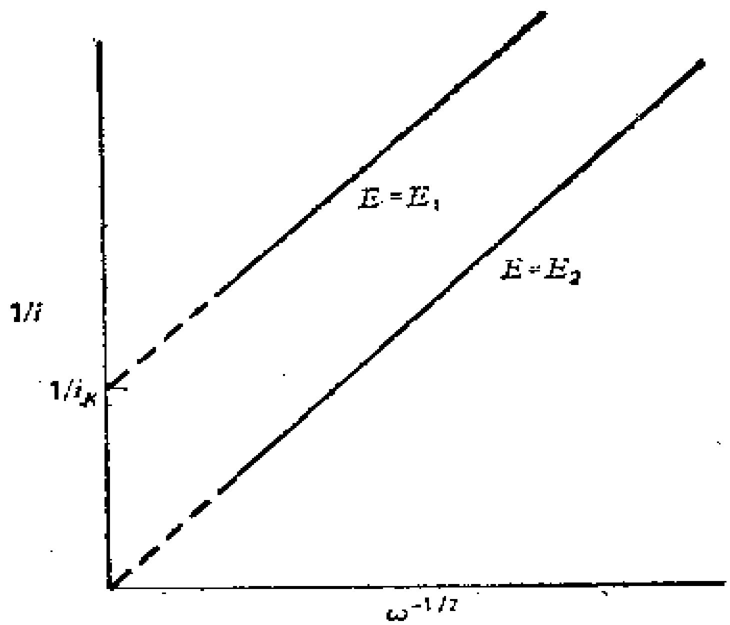


图 8.3.7 $1/i$随$\omega^{-1/2}$的变化。在电势E_1时电子传递速度足够慢，起着控制因素的作用，在E_2时电子传递快，例如在曲线的极限电流区。在两种情况下直线斜率都是$(0.620nFAC_O^*D_O^{2/3}\nu^{-1/6})^{-1}$

有时在文献中给出（8.3.39）和（8.3.42）的一些其它形式，为了方便，我们在这里把它们列出来。如果在推导中应用更为普遍

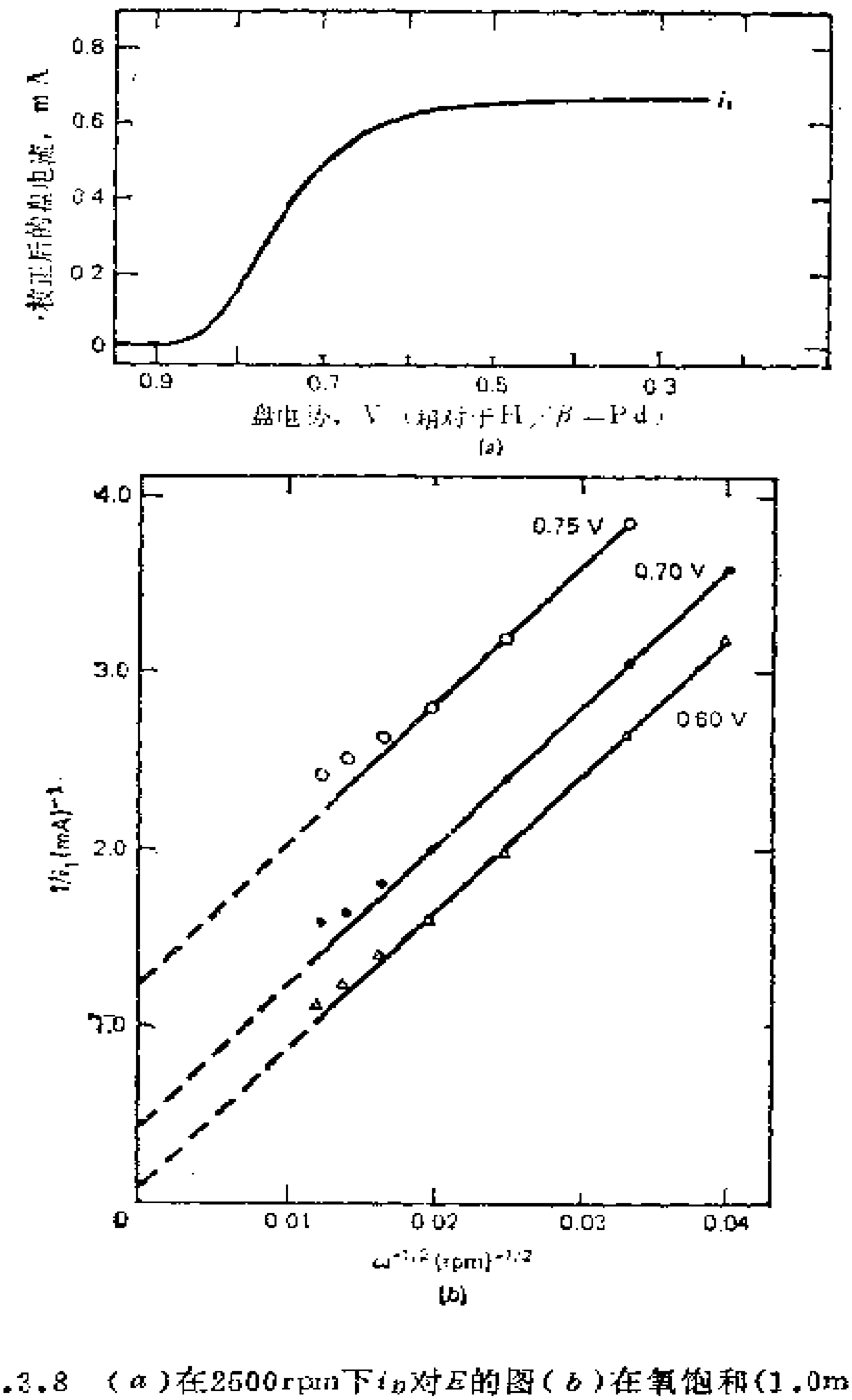


图 8.3.8 (*a*)在2500rpm下i_D对E的图(*b*)在氧饱和(1.0m*M*)的0.1*M* NaOH中，金旋转圆盘电极上($A=0.196cm^2$)O_2还原为HO_2^-时$1/i_1$对$\omega^{-1/2}$的图。电势扫描1V/min，$T=26$℃
(i_1表示已校正了的O_2还原电流)
〔引自R. W. Zurilla, R. K. Sen, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1103(1978).〕

的动力学关系（8.3.8），则圆盘上$1/i$的方程将成为

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{nFA(k_fC_O^*-k_bC_R^*)}\left[1+\frac{D_O^{-2/3}k_f+D_R^{-2/3}k_b}{0.62\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}\right]$$

（8.3.43）

如果逆反应（如阳极反应）可以忽略，则（8.3.43）为

$$i=\frac{nFAk_fC_O^*}{1+k_f/0.62\nu^{-1/6}D_O^{2/3}\omega^{1/2}}=\frac{nFAk_fC_O^*}{1+k_f\delta_O/D_O} \quad (8.3.44)$$

这里 δ_O与（8.3.25）中的定义相同。在确定 RDE 上是动力学或是物质传递控制的条件时这个方程是有用的。当 $k_f\delta_O/D_O \ll 1$ 时，电流完全处于动力学控制（或者说活化控制）。当$k_f\delta_O/D_O \gg 1$ 时，物质传递控制着方程的结果。因此，如果用 RDE 来做动力学测量，$k_f\delta_O/D_O$ 应当是小的，譬如说 0.1以下；即是 $k_f \leq 0.1D_O/\delta_O$。RDE 技术在电化学问题中的应用曾经在[6~9]中给予综述。

8.3.5 RDE上的电流分布

在以前的推导中，我们假定溶液电阻很小。在这样的条件下，整个圆盘上电流密度是均匀的，即它与径向距离无关。虽然这是最常见的情况，但实际电流分布将取决于溶液的电阻，以及电极反应的物质和电荷传递的参数。对这一课题纽曼（Newman）做过处理[10]，并且艾伯里（Albery）和希克曼（Hitchman）也讨论过[11]。

首先讨论初级电流分布，它表示表面过电势（活化的与浓差的）可以忽略且电极是等位面时的分布。在这种条件下，对于半径为r_1的圆盘电极嵌入大的绝缘面中，且辅助电极在无穷远处时的电位分布示于图 8.3.9。电流的流向是垂直于等位面，电流密度在整个圆盘表面是不均匀的，边缘处（$r=r_1$）大于中心处（$r=0$）。产生这种情况的原因是由于边缘上的离子流来自边线方向和来自圆盘的垂直方向的缘故。在完全由电阻控制下流到圆盘的总电流是[4,10]

$$i=4\kappa r_1(\Delta E) \quad (8.3.45)$$

这里κ是本体溶液的比电导，ΔE 是在圆盘和辅助电极间的电位差，于是，总电阻R_Ω是

$$R_{\Omega}=1/4\kappa r_{1} \tag{8.3.46}$$

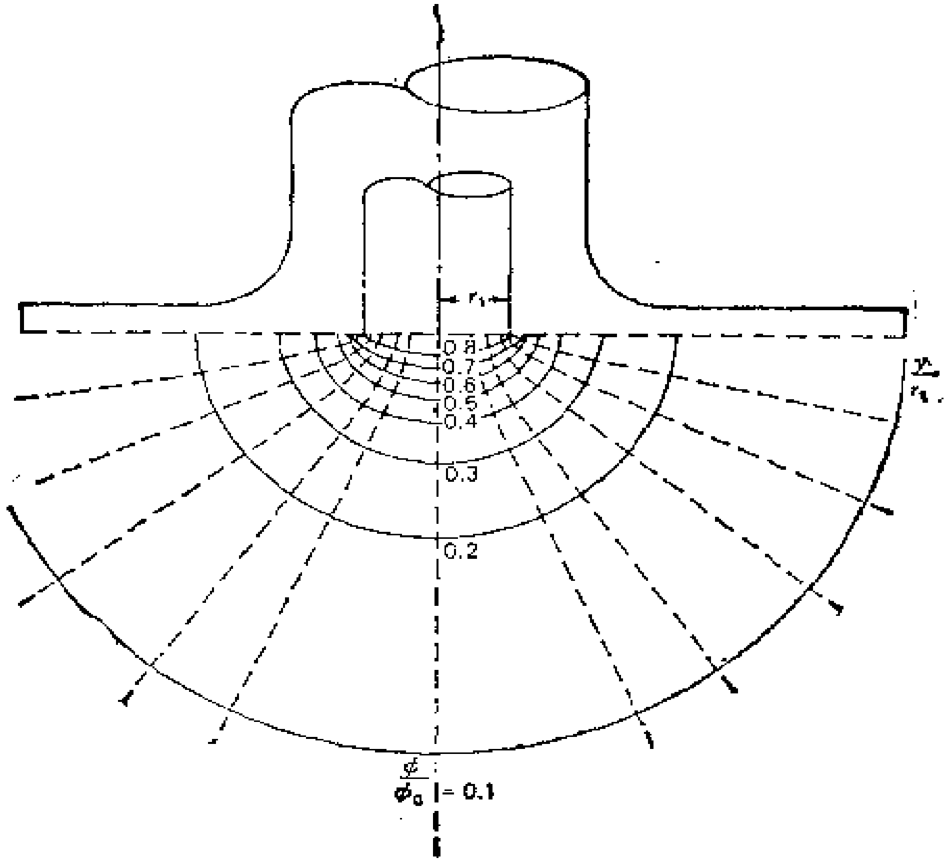


图 8.3.9 RDE上的初级电流分布。实线表示在不同ϕ/ϕ_0值时的等位线，ϕ_0是电极表面的电位。虚线是电流流线。每单位长度上的线数表示电流密度 j。注意 j 在圆盘边缘比中心要高。〔引自J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 501(1966).〕

把电极动力学和物质传递影响包括进去以后，电流分布（现在称为次级电流分布）就比初级电流分布将更近于均匀。艾伯里和希克曼[11]曾经表明，电流分布可以从无因次参数ρ来讨论，它是

$$\rho=\frac{R_{\Omega}}{R_{E}} \tag{8.3.47}$$

这里 R_E 是由于电荷传递和浓差极化造成的电极电阻。次级电流分布作为ρ的函数示于图8.3.10。应当指出，当$\rho\to\infty$（即高的溶液电阻和小的R_E）时，电流分布就达到初级分布。反之，小的ρ（高

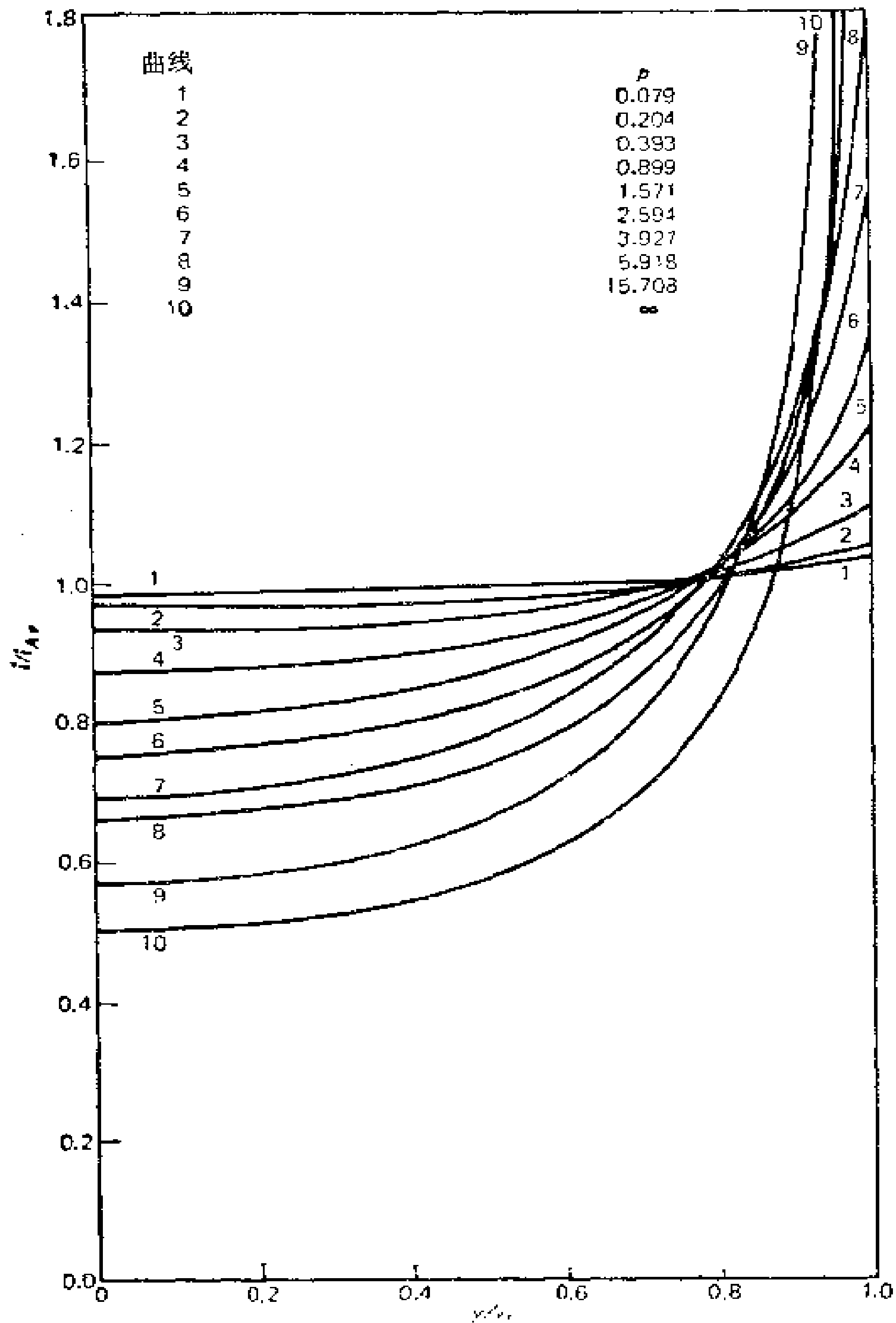


图 8.3.10 RDE上的次级电流分布。〔引自J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1235(1966), 由W. J. Albery and M. L. Hitchman 改绘于"Ring-Disc Electrodes," Clarendon Press, Oxford, 1971, Chapter 4.〕

的溶液电导和大的 R_E）得到非常均匀的电流分布。为了避免不均匀分布，条件必须是 $\rho < 0.1$[41]。取

$$R_E + R_\Omega = \frac{dE}{di} \qquad (8.3.48)$$

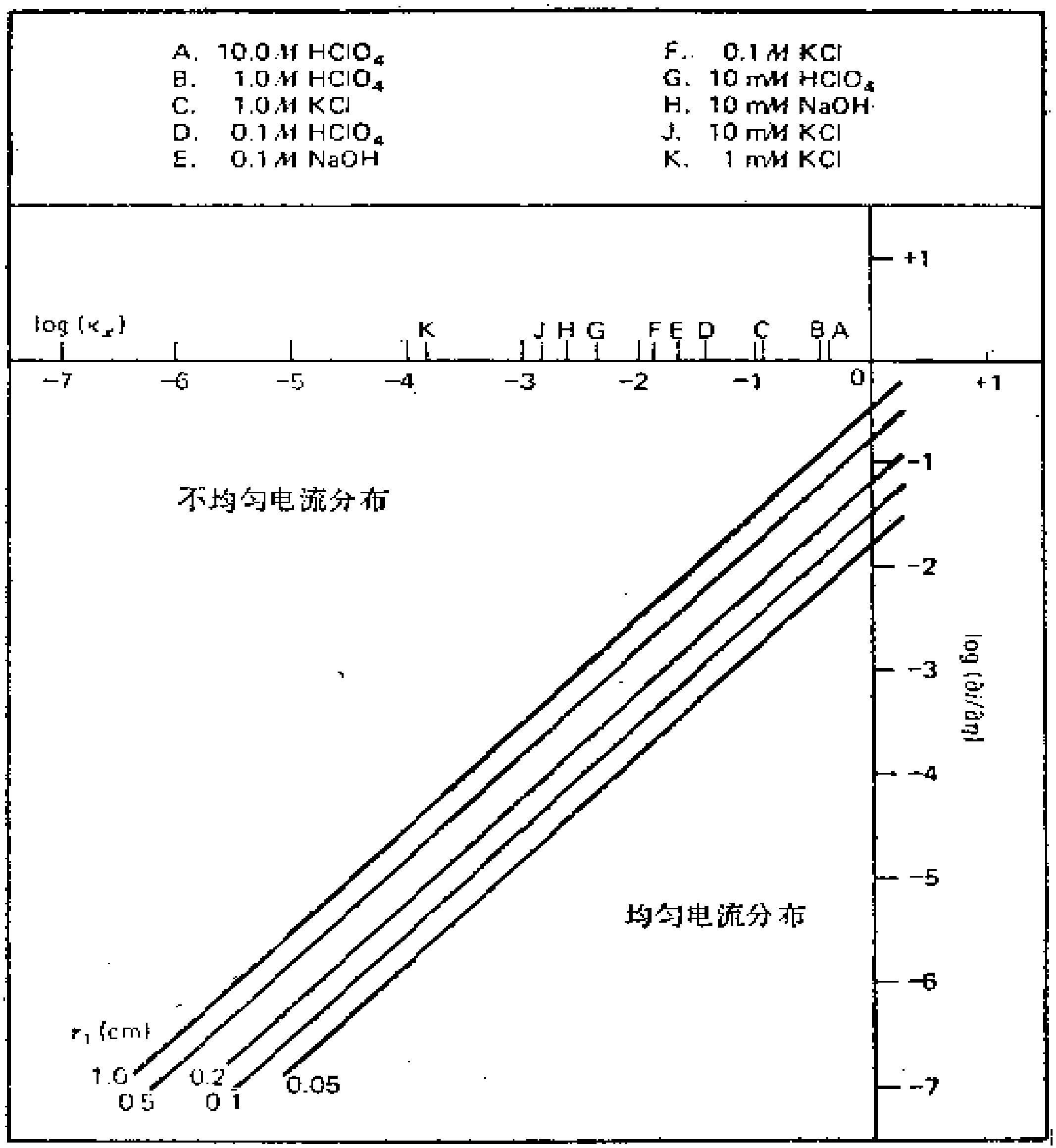


图 8.3.11　RDE上电流分布均匀性的判断图。25℃下某些典型基底电解质的水溶液在log(κ_∞)坐标上标出。注意，$di/d\eta$ 的单位是 Ω^{-1}；κ_∞是本体电解液的电导，单位是 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$。〔引自 W. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disc Electrodes,"Clarendon Press, Oxford, 1971, Chapter 4.〕

（式中 dE/di 是在给定 E 值下的电流-电势曲线的斜率）并结合（8.3.46）和（8.3.47）式，我们可以得到均匀分布的条件为

$$\frac{di}{dE} < 0.36 r_1 \kappa \tag{8.3.49}$$

根据艾伯里和希克曼提出的理论，在不同 r_1 和 κ 值下满足这个条件的 di/dE 的图示于图8.3.11。应当指出，在极限电流下 di/dE 接近于零，在这种情况下总会得到均匀的电流分布。

8.3.6 RDE中ω的应用范围

RDE所导出的方程式不适用于很小或很大的ω值。当ω小时，流体动力学边界层[$y_h \simeq 3(\nu/\omega)^{1/2}$]就很大，当其接近圆盘半径 r_1 的大小时，近似性就被破坏了。于是，ω的下限由 $r_1 > 3(\nu/\omega)^{1/2}$ 条件求得，即 $\omega > 10\nu/r_1^2$。对于 $\nu = 0.01 cm^2/sec$ 和 $r_1 = 0.1 cm$ 时，ω应当比 $10 sec^{-1}$ 大。在低的ω值时记录RDE 上 $i-E$ 曲线会产生另一问题，即在推导中涉及到假定的电极表面上稳态浓度（即 $\partial C_O/\partial t = 0$）。因此，电极电势的扫描速度（V/sec）对ω来说必须很小，才可以达到稳态浓度。如果对于给定的ω扫描速度大得多，则 $i-E$ 曲线就不是象（8.3.34）式所预示的那样的S形，而就象静止电极线性扫描伏安法那样是有峰的。在RDE上的暂态过程和时间响应问题将在第8.5.1节详细叙述。

ω的上限是由湍流的出现所限定。在RDE上它是在雷诺数 Re_{cr} 大约超过 2×10^5[6,9]时发生。在这样的体系中，v_{ch} 是圆盘边缘的速度 ωr_1，特征距离 l 是 r_1 本身。于是，根据（8.2.10）式，

$$Re = \frac{v_{ch} l}{\nu} = \frac{\omega r_1^2}{\nu} \tag{8.3.50}$$

非湍流条件是 $\omega < 2 \times 10^5 \nu/r_1^2$。对于假设的 r_1 和 ν 值，ω应当小于 $2 \times 10^5 sec^{-1}$。当圆盘表面没有很好抛光时，当RDE的轴有点弯曲或偏心时，或当电解池壁与电极表面很近时，可以在较低的ω下出现湍流。此外，在很高转速下，在电极周围有很厉害的飞溅及旋涡形成。实际中，最大转速常常选为10000rpm或 $\omega \approx 1000\ sec^{-1}$。因

此，在大多数RDE研究中，ω和f的范围是$10\text{sec}^{-1} < \omega < 1000\text{sec}^{-1}$或$100\text{rpm} < f < 10000\text{rpm}$。

8.4 旋转圆环与环-盘电极

显然，对RDE反向技术是不能用的，因为电极反应的产物R是连续地从圆盘表面移除。因此，在扫描速度与ω相比足够慢的条件下（即当正向扫描没有出现峰时），在RDE上电势扫描方向的反向，将会再现正向的$i-E$曲线。相当于静止电极反向技术所得信息是在圆盘周围加一个独立的环电极（图8.4.1）获得的。把电势维持在一定值而测量环电极的电流，就可以了解在盘电极表面所发生的是某些情况。例如，如果环电势维持在O＋ne⟶R的波脚值，在盘上所形成的产物R将为径向液流带走而通过圆环，并在圆环上被逆向氧化成O（或称"捕集"）。单独的环也可以用做电极（旋转圆环电极）；例如，当圆盘不接通时圆环就是一个单独的电极。在一定的ω时，向圆环的物质传递大于向圆盘的物质传递，因为新鲜的溶液由环的内表面的径向和由本体溶液的法向流到环上。环电极的理论处理比RDE要复杂，因为径向物质传递必须包括在对流－扩散方程式中，尽管数学上对这个问题的处理有时是困难的，然而其结果是很容易理解和应用

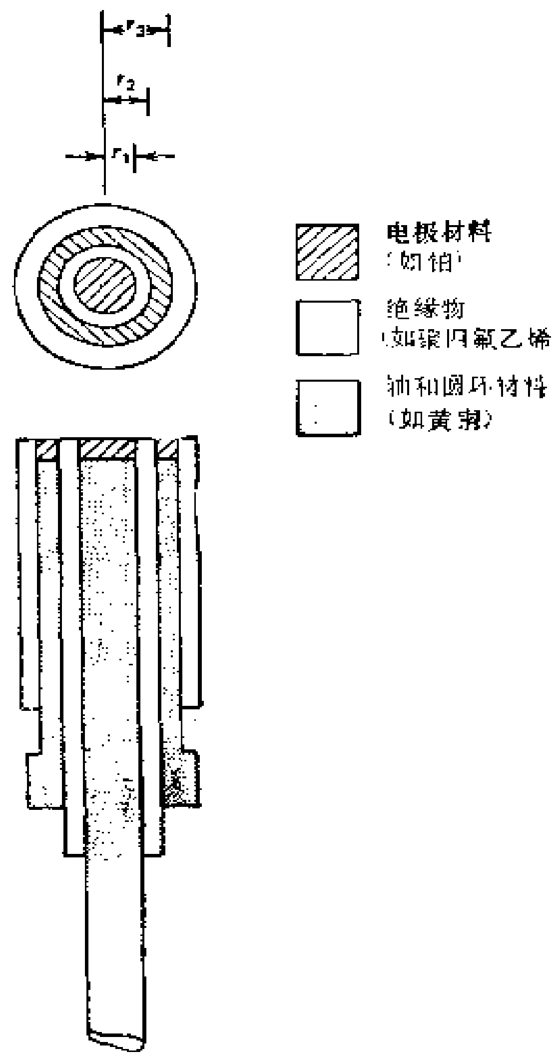


图 8.4.1 环-盘电极

的。这里只对这个问题作一概述，数学处理的细节则在文献 6 和11 中给出。

8.4.1 旋转圆环电极

让我们讨论内半径为r_2和外半径为r_3 [$A_r=\pi(r_3^2-r_2^2)$] 的环电极。这可以是图8.4.1上所示的那种 RRDE，而盘电极是开路的。当这个电极以角速度ω旋转时，溶液流速分布是第 8.3.1 节中讨论过那种分布。在这种情况下必须解出的稳态对流-扩散方程式为

$$v_r\left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right)+v_y\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}\right) \qquad (8.4.1)$$

这是由（8.3.12）式得到的。正如RDE那样，对称性的原则使浓度与ϕ无关，于是ϕ的导数被消除了。此外，以$D_O[(\partial^2C_O/\partial r^2)+(1/r)(\partial C_O/\partial r)]$表示的径向的扩散物质传递，在一般流速下比径向对流（$v_r\partial C_O/\partial r$）要小，因此可以忽略。极限环电流的边界条件是：

在$y\to\infty$时，$C_O=C_O^*$

当$r_2\leq r<r_3$ 在$y=0$时，$C_O=0$

当$r<r_2$ 在$y=0$时，$\dfrac{\partial C_O}{\partial y}=0$

把v_r和v_y引入时[见（8.3.9）和（8.3.10)]，我们得到

$$(B'ry)\left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right)-B'y^2\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}\right) \qquad (8.4.2)$$

$$r\left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right)-y\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=\left(\frac{D_O}{B'}\right)\frac{1}{y}\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}\right) \qquad (8.4.3)$$

这里$B'=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}$。环电极上的电流由下式给出❶

$$i_R = nFD_O 2\pi\int_{r_2}^{r_3}\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} r dr \tag{8.4.4}$$

解此方程式[12]可得到极限环电流：

$$i_{R,l,c} = 0.620 nF\pi(r_3^3 - r_2^3)^{2/3} D_O^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_O^* \tag{8.4.5}$$

或普遍式为

$$i_R = i_{R,l,c}\{[C_O^* - C_O(y=0)]/C_O^*\} \tag{8.4.6}$$

这可以用盘电流（8.3.30）式写出，该式子应为半径为r_1的圆盘在同样条件下观察到的电流。于是得出

$$i_R = i_D\frac{(r_3^3 - r_2^3)^{2/3}}{r_1^2} \tag{8.4.7}$$

或

$$\frac{i_R}{i_D} = \beta^{2/3} = \left(\frac{r_3^3}{r_1^3} - \frac{r_2^3}{r_1^3}\right)^{2/3} \tag{8.4.8}$$

注意，对于一定的反应条件（C_O^*和ω），环电极比同样面积的盘电极给出较大的电流。因此，环电极的分析灵敏度（即由电活性物质的物质传递控制的反应所造成的电流被残余电流除）比圆盘电极要好，这对薄的圆环电极更为明显。可是，构成旋转圆环电极一般要比RDE困难的多。

8.4.2 旋转环-盘电极

旋转环-盘电极（RRDE）的盘电极的电流-电势特性不因环的存在而受到影响，盘的性质已在第8.3节中讨论过（实际上，如果在

---

❶ 在半径为r处，厚度为δr的环的无穷小部分的面积是$\pi(r+\delta r)^2 - \pi r^2 \simeq 2\pi r\delta r$，假定$\pi(\delta r)^2$可以忽略的话，通过这一部分的电流为

$$\frac{(i_R)_{\delta r}}{nFA} = \frac{(i_R)_{\delta r}}{nF2\pi r\delta r} = D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0}$$

总的环电流是$(i_R)_{\delta r}$的加和：

$$i_R = \sum_{r=r_2}^{r_3}(i_R)_{\delta r} = nFD_O 2\pi\sum_{r=r_2}^{r_3}(\partial C_O/\partial y)_{y=0} r\delta r$$

当$\delta r\to 0$时，可以得到(8.4.4)式。

使用时盘电流的变化与环电势或环电流的变化有关，那是由于RRDE有毛病或者是由于溶液未补偿电阻，使得环和盘出现不希望的耦联）。由于RRDE实验包括测定两个电势（盘电势E_D和环电势E_R）和两个电流（盘电流i_D和环电流i_R），故结果的再现要比单个工作电极实验有更多的自由度。RRDE实验通常用双恒电势仪来做（第13.4.4节），它可以独立的调节E_D和E_R（图8.4.2 *a*）。但是，大多数RRDE的测定是在稳定条件下，所以有可能使用普通恒电势仪来控制环电路，并以简单的浮地电源用于盘电路（图8.4.2 *b*）。在RRDE上可能做一些不同类型的实验。最常见的是捕集实验，其盘上产生的物质在环上可观察到，和屏蔽实验，其流到环上的本体电活性物质流受到盘反应的干扰。

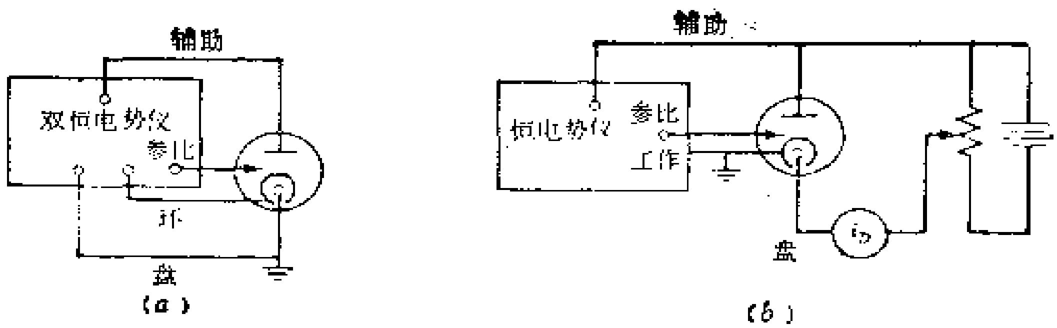


图 8.4.2 RRDE设备的框图。（*a*）双恒电势仪。（*b*）普通（三电极）恒电势仪和分压器

（a）捕集实验 讨论一下这样的实验，盘维持在E_D电势，其上发生$O + ne \longrightarrow R$反应，产生阴极电流i_D，环维持足够正的电势E_R，这样，到达环上的任何R都能被氧化，反应为$R \rightarrow O + ne$，并且在环表面上R的浓度完全为零。我们感兴趣的是在此条件下的环电流i_R，即是在盘上产生的R有多少能在环上被捕集到。我们又必须解稳态环的对流-扩散方程式（8.4.3），这一次是对物质R来求解：

$$r\left(\frac{\partial C_R}{\partial r}\right) - y\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right) = \left(\frac{D_R}{B'}\right)\frac{1}{y}\left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial y^2}\right) \qquad (8.4.9)$$

边界条件是

1．在圆盘上$(0\leq r<r_1)$R的流量与O的关联是用一般的守恒方程：

$$D_R\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)_{y=0}=-D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)_{y=0} \qquad (8.4.10)$$

因此，根据8.3.2节的结果，

$$\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{-i_D}{nFAD_R}=\frac{-i_D}{\pi r_1^2 nFD_R} \qquad (8.4.11)$$

2．在绝缘垫区 $(r_1\leq r<r_2)$ 没有电流流过，于是

$$\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)_{y=0}=0 \qquad (8.4.12)$$

3．在环上 $(r_2\leqslant r<r_3)$ 是在极限电流条件下，

$$C_R(y=0)=0 \qquad (8.4.13)$$

我们假设在本体溶液中开始时不存在R$(\lim\limits_{y\to\infty}C_R=0)$且O的本体浓度是$C_O^*$。象（8.4.4）式一样环电流由下式给出

$$i_R=nFD_R 2\pi\int_{r_2}^{r_3}\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)_{y=0} r\ dr \qquad (8.4.14)$$

这个问题的数学包括着在各个区中以无因次变量解此问题，方法是采用拉氏变换以得到艾里（Airy）函数解[13,14]。结果是环电流与盘电流用捕集系数N相关联；N可以由电极的几何尺寸进行计算，因为它只取决于r_1，r_2和r_3，而与ω，C_O^*，D_O，D_R等无关：

$$N=\frac{-i_R}{i_D} \qquad (8.4.15)$$

N的计算要用很笨拙的方程式：

$$N=1-F(\alpha/\beta)+\beta^{2/3}[1-F(\alpha)]-(1+\alpha+\beta)^{2/3}$$
$$\{1-F[(\alpha/\beta)(1+\alpha+\beta)]\} \qquad (8.4.16)$$

这里$\alpha=(r_2/r_1)^3-1$，β由（8.4.8）式给出，F值定义如下：

$$F(\theta)=\left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right)\ln\left\{\frac{(1+\theta^{1/3})^3}{1+\theta}\right\}$$

$$+\frac{3}{2\pi}\arctan\left(\frac{2\theta^{1/3}-1}{3^{1/2}}\right)+\frac{1}{4} \qquad (8.4.17)$$

函数$F(\theta)$和对于不同r_2/r_1和r_3/r_2比值的N值在文献13中列表给出。对一定的电极，N也可以用实验确定，即对R为稳定的体系，测定i_R/i_D，一旦N已确定，对此RRDE它就是一个恒定的已知值。例如对于$r_1=0.187$cm，$r_2=0.200$cm，$r_3=0.332$cm 的 RRDE，$N=0.555$，即55.5%的盘上产物在环上被捕集。定性地看，N值在垫厚度（r_2-r_1）减小和环尺寸（r_3-r_2）增加时就加大。在RRDE表面附近R的浓度分布示于图8.4.3。在捕集实验中，典型的i_D和i_R与E_D的函数图（在恒定E_R）示于图8.4.4 *a*。如果N与i_D和ω无关，可以说产物是稳定的。如R以足够高速度分解，那么它在由盘到环的路程当中会损失一些，捕集系数要小于对前面电极所确定的N，并且它是ω，i_D或C_O^*的函数。关于R蜕变的速度和机理的信息可以由RRDE的捕集实验求得（见第十一章）。关于电极反应可逆性的信息可以做恒定E_D值下环的伏安谱（i_R对E_D），并且把$E_{1/2}$和盘的伏安谱加以对比（图8.4.4 *b*）而求得。

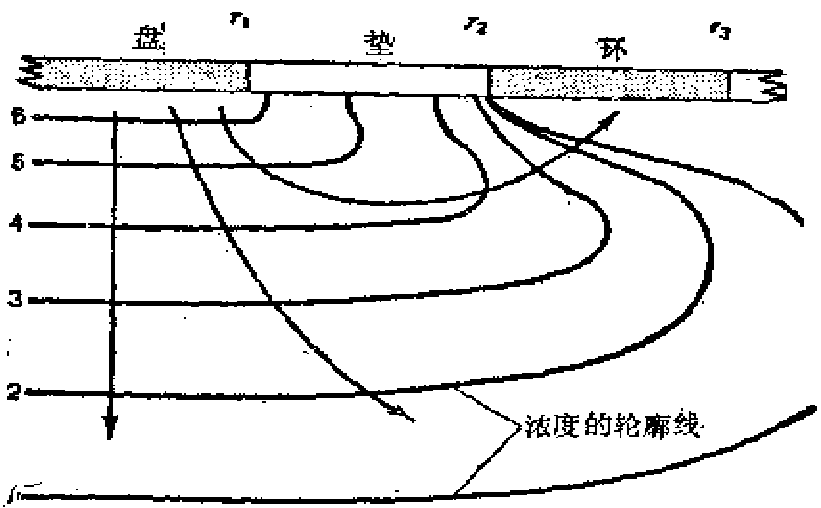


图 8.4.3 RRDE上物质R的浓度分布示意图。由1到6浓度增加。
注意：当$0<r<r_1$时$\partial C_R/\partial r=0$，垫($r_1<r<r_2$)，$y=0$，$(\partial C_R/\partial y)_{y=0}=0$，在环表面($r_2<r<r_3$)，$y=0$，$C_R(y=0)=0$
〔自W. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disc Electrodes," Clarendon Press, Oxford, 1971, Chapter 3.〕

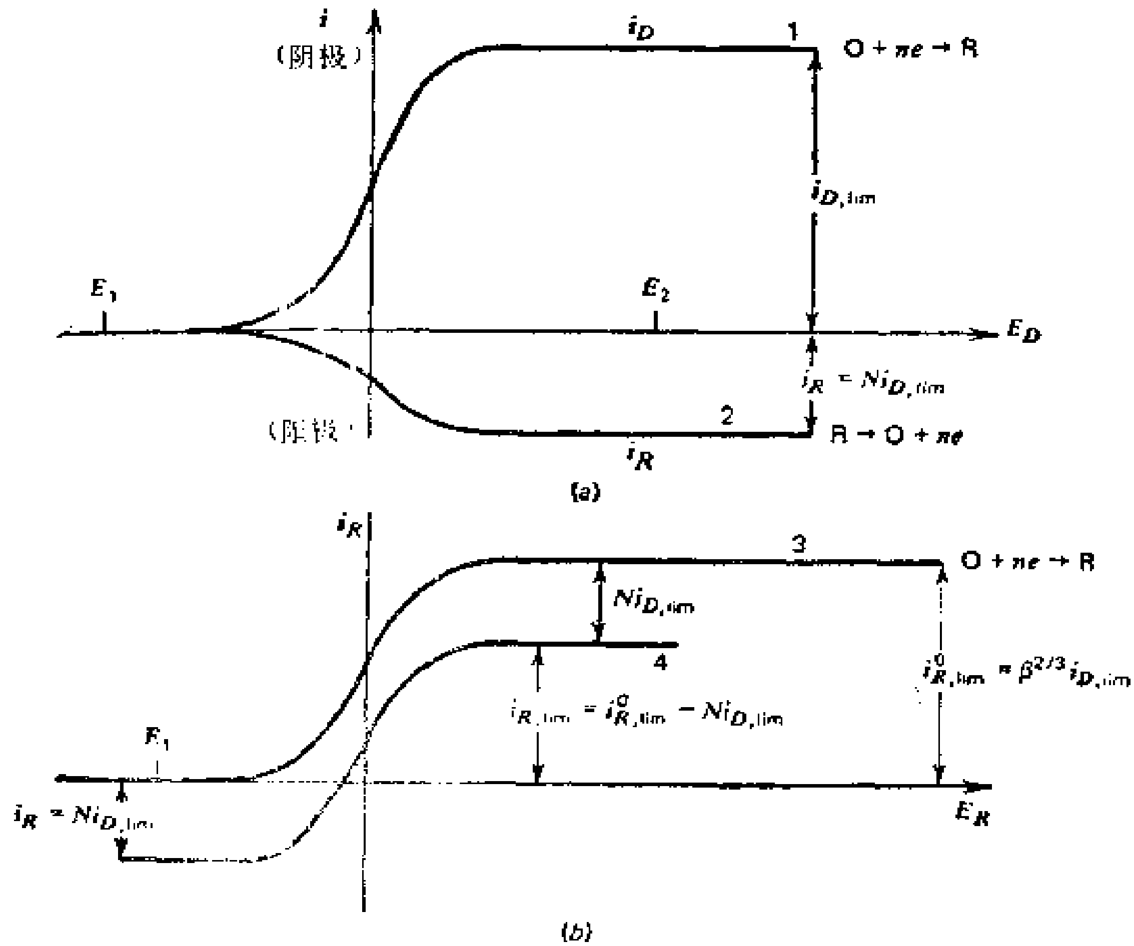


图 8.4.4 (a) 盘伏安图谱。(1) i_D对E_D，(2) i_R对E_D，$E_R = E_1$
(b) 环伏安图谱。(3) i_R对E_R，$i_D = 0(E_D = E_1)$，
(4) i_R对E_R，$i_D = i_{D,l,c}(E_D = E_2)$

(b) 屏蔽实验 在盘处于开路时，O还原为R的环电极电流由（8.4.5）到(8.4.8)式给出。环上的极限电流在$i_D = 0$时，用$i^0_{R,l}$来表示，它与由（8.4.8）式给出的盘电极上的极限电流$i_{D,l}$之比可以写为

$$i^0_{R,l} = \beta^{2/3} i_{D,l} \tag{8.4.18}$$

如果盘电流变化到一个有限值i_D，流到环上的O的流量将会减少。这种减少的程度应当等于在捕集实验中稳定产物R流到环上的流量—Ni_D。因此，对任意i_D，$i_{R,l}$的极限的环电流应为

$$i_{R,l} = i^0_{R,l} - Ni_D \tag{8.4.19}$$

（这一方程式对任何i_D值都成立，其中包括$i_D=0$和$i_D=i_{D,l}$）用(8.4.18）式，我们得到特殊情况$i_D=i_{D,l}$时的值，

$$i_{R,l}=i^0_{R,l}(1-N\beta^{-2/3}) \qquad (8.4.20)$$

于是，当盘电流是在其极限值时，环电流要减小一个因数（$1-N\beta^{-2/3}$），这个因数永远小于1，称为屏蔽因数。当把完整的$i-E$曲线拿来讨论时（图8.4.4 b），这些关系就较容易理解。我们可以看出，i_D由0转变到$i_{D,l}$时，如果假设为可逆情况，其影响是使整个环伏安图谱(i_R对E_R)移动$Ni_{D,l}$数值。

8.5 RDE和RRDE的暂态过程

尽管与静止电极方法相比旋转圆盘电极技术最大的优越性是它能在稳态测量，无需考虑电解时间，但在电势阶跃后观察盘或环上电流的暂态过程有时可以用来理解一个电化学体系。例如，组元A在圆盘电极上的吸附的研究，可以将盘电势阶跃到A被吸附的电势值，通过观察A电解时环电流的暂态屏蔽过程来进行。

8.5.1 RDE上的暂态过程

解RDE上的非稳态问题需要解一般圆盘上的对流-扩散方程式(8.3.14)，但要包括$\partial C/\partial t$项，即

$$\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}\right)-B'y^2\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right) \qquad (8.5.1)$$

$B'=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}$。这曾经用近似的方法[15,16]和数字模拟所做出[17]。因此，把电势阶跃到$i-E$曲线的极限电流区，i_l的瞬时值，以符号$i_l(t)$表示，可近似地由下式给出[15]

$$R(t)=\frac{i_l(t)}{i_l(ss)}=1+2\sum_{m=1}^{\infty}\exp\left(\frac{-m^2\pi^2D_Ot}{\delta_O^2}\right) \qquad (8.5.2)$$

这里$i_l(ss)$是$t\to\infty$时的i_l值，δ_O在（8.3.25）式中给出。$R(t)$的隐式近似方程可用文献16中提出的"矩法"("method of moments")得到：

$$\frac{D_O t}{\delta_O^2} = \frac{1}{6}\left(\frac{1.8049}{1.6116}\right)^2 \left\{ \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1 - R(t)^3}{[1 - R(t)]^3}\right) + \sqrt{3}\left[\frac{\pi}{6} - \arctan\left(\frac{2R(t)+1}{\sqrt{3}}\right)\right]\right\} \tag{8.5.3}$$

这两个结果与数字模拟很好吻合[17]，典型的圆盘暂态过程示于图8.5.1。在一个短的时间内，当扩散层厚度大大小于 δ_O 时，电势阶跃暂态过程符合静止电极的情况〔方程式(5.2.11)〕。达到稳态电流值所需的时间可以由图8.5.1上的曲线得到。电流在 $i_l(ss)$ 的 1 %以内的时间 τ 由下式给出

$$\omega\tau(D/\nu)^{1/3}(0.51)^{2/3} \geq 1.3 \tag{8.5.4}$$

或当 $\omega\tau \gtrsim 20$ 时，取 $(D/\nu)^{1/3} \simeq 0.1$。因此，当 $\omega = 100\text{sec}^{-1}$（或转速约1000rpm），$\tau \simeq 0.2\text{sec}$。

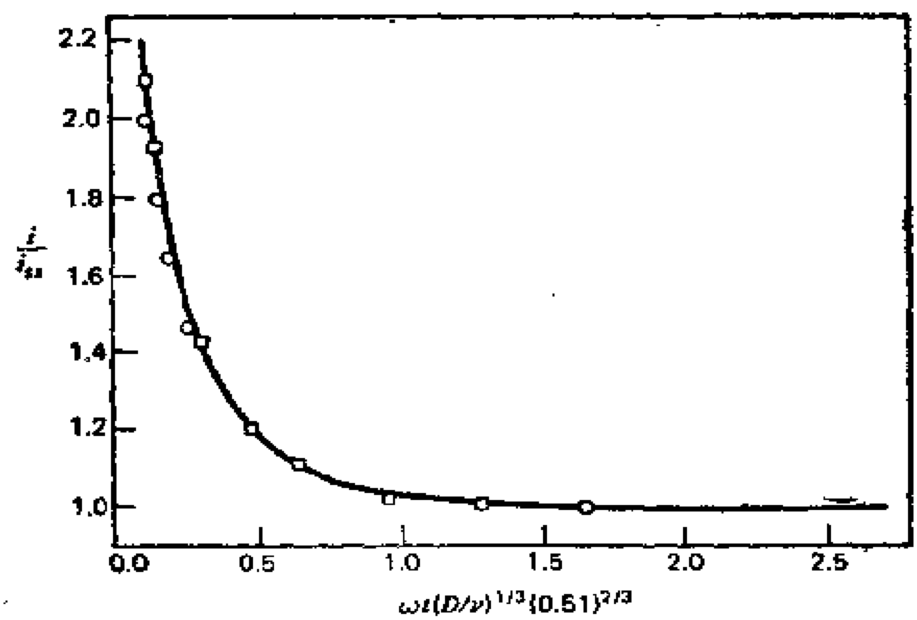


图 8.5.1 盘电极上电势阶跃时模拟的圆盘暂态电流：· 布龙金斯坦(Bruckenstein) 和普拉格 (Prager) 的理论研究；· 赛威尔 (Siver) 的理论研究。〔引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 207 (1970).〕

8.5.2 RRDE上的暂态过程

下面讨论这样的实验，RRDE的环维持在物质R氧化到O的电

势，圆盘维持在开路或不产生R的电势。如果用电势阶跃到一个恰当值或用恒电流阶跃使得在圆盘上产生R，那么R由圆盘外缘穿过垫到达环内缘就需要一定时间（穿过时间t'）。在圆盘电流达到其稳态值时将需要一个额外的时间。暂态环电流〔$i_R(t)$〕的严格的解包括解（8.4.9）式的非稳态形式：

$$\frac{\partial C_R}{\partial t}=D_R\left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial y^2}\right)+B'y^2\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)-B'ry\left(\frac{\partial C_R}{\partial r}\right) \tag{8.5.5}$$

这个很难的问题曾由艾伯里和希克曼[18]讨论过，并给出某些解法及近似方程。也可以用数字模拟法得出（见附录B.5）[17]。典型的模拟暂态环电流，无论是电流阶跃〔到$i_{D,l}(ss)$〕还是电势阶跃到圆盘的极限电流区都在图8.5.2中给出。注意，当施用电势阶跃时，环电流上升的更为迅速。这种效应可以归因于当电势阶跃时，在盘电极上流过大的瞬间电流（图8.5.1）。

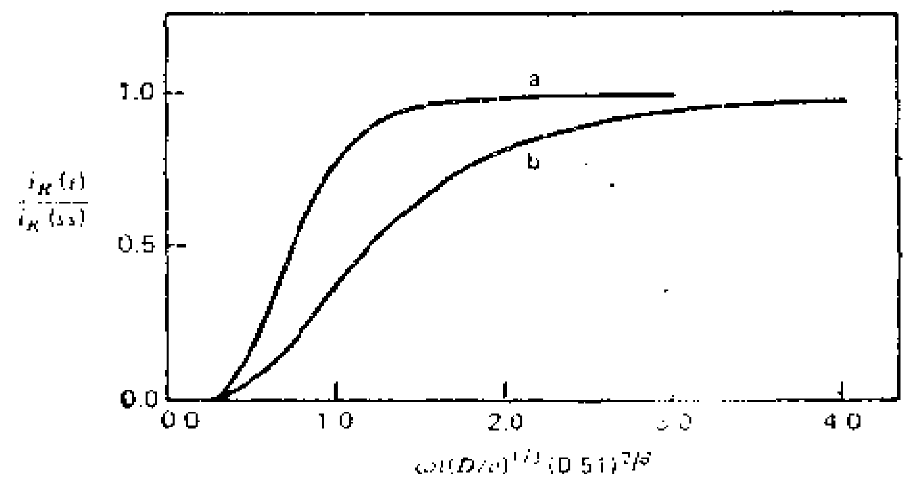


图 8.5.2 模拟暂态环电流。曲线a：圆盘上的电势阶跃；曲线b：圆盘上的电流阶跃。〔引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 207 (1970).〕

用布龙金斯坦和费尔德曼（Feldman）所提出的方法[19]，可以得到穿过时间的近似值。靠近电极表面的径向速度由（8.3.10）给出，它可以写为

$$v_r = \frac{dr}{dt} = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}ry \qquad (8.5.6)$$

在圆盘边缘处（$r=r_1$）产生的R分子，必须垂直于圆盘扩散达到圆环，因为在$y=0$处v_r为零。然后R向径向甩走，再借助在y方向的扩散和对流运动达到环的内缘。这个途径可以用某一平均轨迹和某一与时间有关的距电极表面的距离y来描述。积分（8.5.6）式而得到

$$\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\int_0^{t'} y\ dt \qquad (8.5.7)$$

如果我们近似采用$y \simeq \sqrt{Dt}$，把此值代入（8.5.7）式，完成积分，结果是❶

$$\omega t' = 3.58(\nu/D)^{1/3}\left[\log\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right]^{2/3} \qquad (8.5.8)$$

当$(D/\nu)^{1/3}=0.1$，$\omega=100\text{sec}^{-1}$，以及电极的$r_2/r_1=1.07$（它表示很窄的垫），根据（8.5.8）式，穿过时间约为30msec。对不同几何尺寸的电极，模拟的环暂态过程示于图8.5.3；曲线上的点表示由（8.5.8）式计算出的t'值。这个t'更为准确地表示着环电流达到稳态值的2％左右时所需之时间。

研究暂态环电流可以有效地确定在盘上产生的中间体的吸附，因为吸附将造成这种物质在环上滞后出现[20]。暂态过程还可以用来定性地研究电极过程。下面讨论布龙金斯坦和密勒（Miller）所描述的“屏蔽暂态”实验[21]，它涉及在铜环-铂圆盘电极上氧的还原。氧在Pt上还原比Cu上迅速。如果电极浸在含0.2M H_2SO_4和$2\times10^{-5}M$ Cu(II)溶液中，且用氧饱和，E_D为1.00V（相对SCE）时，在圆盘上没有反应发生。如果E_R维持在−0.25V（相对SCE），就有约11μA的阴极环电流流过，这是由反应Cu(II)＋2e⟶Cu产生的

❶ 选择不同y（诸如$2\sqrt{Dt}$）或不同的积分方法将得到另外的常数值。例如，布龙金斯坦和费尔德曼[19]讨论的情况是，物质在$t<t'/2$时向外扩散，然后在$t'/2<t\leqslant t'$反过来向表面扩散。于是，在（8.5.8）式中常数是4.51。

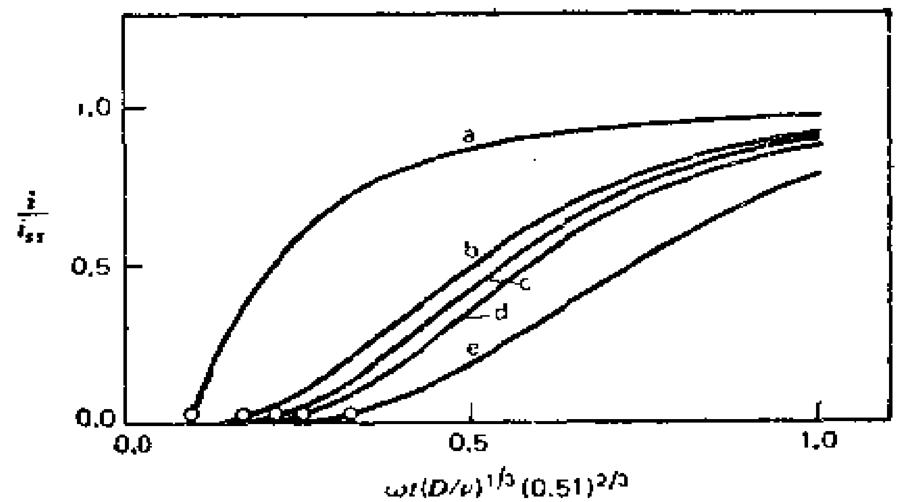


图 8.5.3 对不同几何尺寸的电极（r_1，r_2，r_3）模拟的环暂态过程。曲线a：2.00，2.04，2.08；b：1.00，1.05，1.07；c：1.00，1.07，1.48；d：1.00，1.09，1.52；e：0.83，0.94，1.59。点表示由（8.5.8）式计算的过渡时间t′
〔引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*，117，207(1970)。〕

（图8.5.4）。在这个电势下氧在铜环上不会还原（虽然 $O_2+4H^++4e \longrightarrow H_2O$反应的可逆电势正得多），因为反应速度很慢。如果$E_D$阶跃到0.0V，约有700μA的阴极盘电流流过。这个电流表示在铂圆盘上氧的还原和因Cu(II)还原而镀铜（在铂底层上镀铜在比在整体铜上沉积铜的电势要正，即所谓亏电势沉积）。在圆盘上Cu(Ⅱ)的还原屏蔽着环，于是，可见到i_R的降低。但是，由于铜在圆盘上沉积，使氧还原受阻，盘电流下降。在沉积约为单层铜以后就不在可能发生进一步亏电势沉积，Cu(Ⅱ)在圆盘上的还原停止，环电流再次回到未屏蔽时的值。这个颇为简单的实验，很清晰地展示出了铜对氧还原过程的"毒化作用"。附带说一下，Cu(Ⅱ)在蒸馏水中和无机酸中是很普通的杂质。这个实验表明，在Cu含量少到1ppm的溶液中亏电势沉积出的铜单层对于铂电极的行为有很大的影响。少量其它杂质的吸附（如有机分子）也可以影响固体电极行为。因此，电化学实验常常要求要花很大精力并采取措施以保持溶液的纯度。

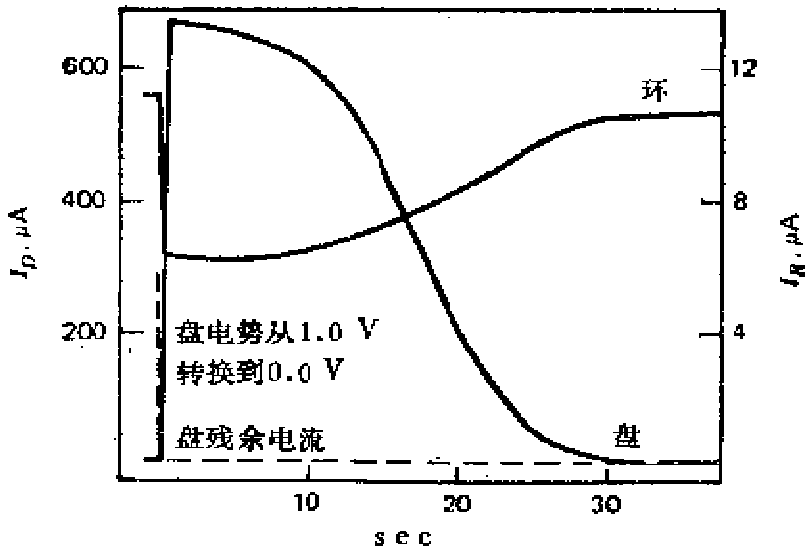


图 8.5.4 在铂环-盘电极上，圆盘上氧还原电流和环上Cu(Ⅱ) 还原电流的时间关系。溶液：0.2*M* H_2SO_4和$2\times10^{-5}M$ Cu(Ⅱ)有空气饱和。转速为2500rpm。在t＞0时盘电势维持在0.00V(相对SCE)；在整个 *t* 下环电势＝－0.25V(相对SCE)。盘面积0.458cm²，$\beta^2/^3=0.36$，捕集系数0.183
〔引自S. Bruckenstein and B. Miller, *Accounts Chem. Res.*, 10, 54(1977).〕

8.6 流体动力学调制的RDE

到此为止，本章所讨论的全部方法中，我们都假定电极的转速是恒定的，电流的测量是在ω的稳态值下进行。但是，在ω值随着时间变化的条件下测量电流也是有用的。

最简单的情况是ω的变化是时间的函数（例如$\omega\propto t^2$），这样就可以自动地给出i_D对$\omega^{1/2}$的图。当电极表面随时间变化时(例如，在电沉积过程中或有杂质或产物吸附）以及需要迅速扫描时，这个“自动的列维奇图”相对于常规（有可能更准确）的逐点测量是有价值的。这一技术以及有关方法的参考资料在文献22中给出。

一种很有用的技术是ω随时间做$\omega^{1/2}$的正弦变化〔称为正弦流体动力学调制[22]〕。讨论一个RDE，它的转速在一个固定中心速度$\omega_0^{1/2}$左右做正弦变化，其频率为σ，因此$\omega^{1/2}$的瞬时值为

$$\omega^{1/2}=\omega_0^{1/2}+\Delta\omega^{1/2}\sin(\sigma t) \tag{8.6.1}$$

例如，如果$\omega_0^{1/2}=19.4\sec^{-1/2}$(转速3600rpm)，$\Delta\omega^{1/2}=1.94\ \sec^{-1/2}$(转速36rpm)，调制频率是3Hz[$\sigma=2\pi(3)$]，这样，转速是在3636和3564rpm之间每秒变化三次（图8.6.1）。$\Delta\omega$永远小于ω_0，一般约仅为ω_0的1%。能够使用的调制频率取决于电动机-电极体系的惯性和响应，通常为3～6Hz。如果体系服从列维奇方程(8.3.22)，则电流为

$$i(t)=A'[\omega_0^{1/2}+\Delta\omega^{1/2}\sin(\sigma t)] \tag{8.6.2}$$

式中$A'=0.620nFAD_O^{2/3}\nu^{-1/6}C_O^*=i_{\omega_0}/\omega_0^{1/2}$。因此，

$$i(t)=i_{\omega_0}\left[1+\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^{1/2}\sin\sigma t\right] \tag{8.6.3}$$

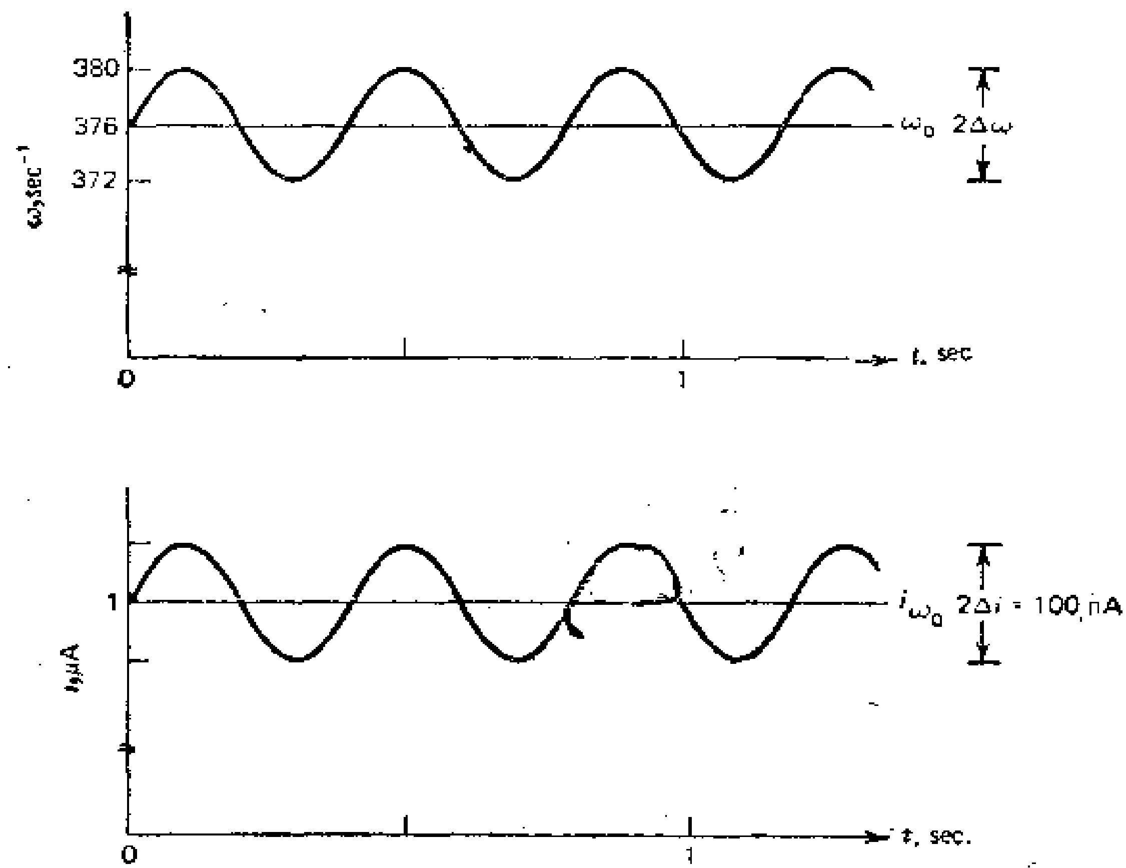


图 8.6.1 正弦流体动力学调制的RDE的$\Delta\omega$和Δi的表示

或调制电流的振幅Δi是❶

$$\Delta i=(\Delta\omega/\omega_0)^{1/2}i_{\omega_0} \qquad (8.6.4)$$

这个变化的圆盘电流的分量最方便的是在滤波后通过锁相放大器或全波整流来记录（图8.6.2）。

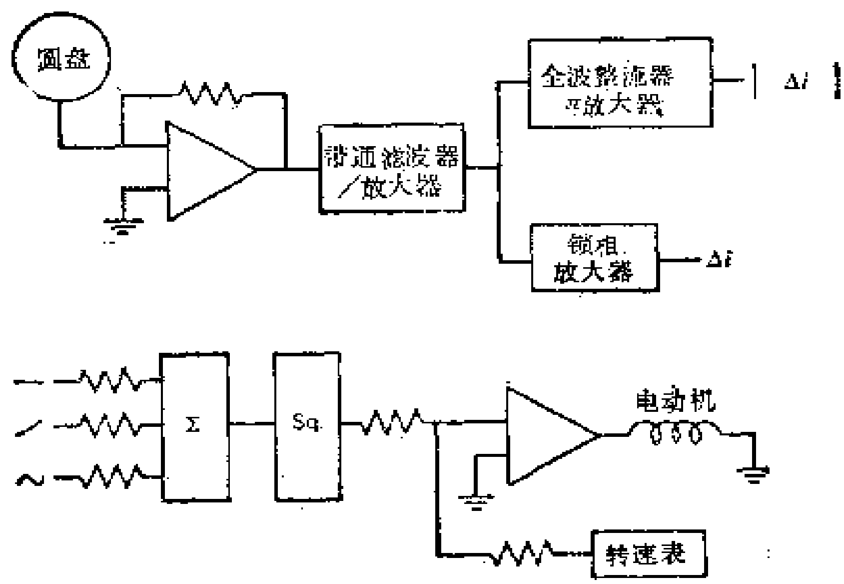


图 8.6.2　速度控制和盘电极电流处理示意电路。只给出控制盘电极的一般的三电极恒电势仪的电流跟随器

〔引自B. Miller and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, 46, 2026 (1974), Copyright 1974.〕

虽然Δi值在数值上比i_{ω_0}值要小的多，但是它有一个很重要的优点，就是对于那些与物质传递速度无关的因素所造成的贡献都去除了。因此，Δi完全除去了双层充电组分和电极本身，以及吸附了的物质的氧化还原过程，并且它对阳极和阴极基底电流比较不敏感。因此，正弦流体动力学调制是一项用RDE测定极低浓度（亚微摩尔）和在表面过程干扰存在下进行研究，以及在接近溶剂或支持电解质氧化或还原基底限进行测量等的有效技术。例如，在汞齐化金圆盘的RDE上0.2μMTl(Ⅰ) 的还原（当希望在汞表面上进行研究时常

❶ 这个方程是在极限电流条件下导出的。它对可逆波的上升部分的电流也是正确的。应注意，如果ω的变化速度与流体动力学的张弛速度可以相比时，它就不正确了。因此，$\Delta\omega/\omega$和σ一般是维持在一个小的数值下。

用此法)，示于图8.6.3[23]。应当注意，尽管Tl(Ⅰ)还原的法拉第电流不能与残余电流在i_D-E扫描中区别出来，可是测量Δi可以清晰地看出还原波。应用偏离列维奇行为的σ值，由流体动力学调制实验还可能得到动力学信息[24]。

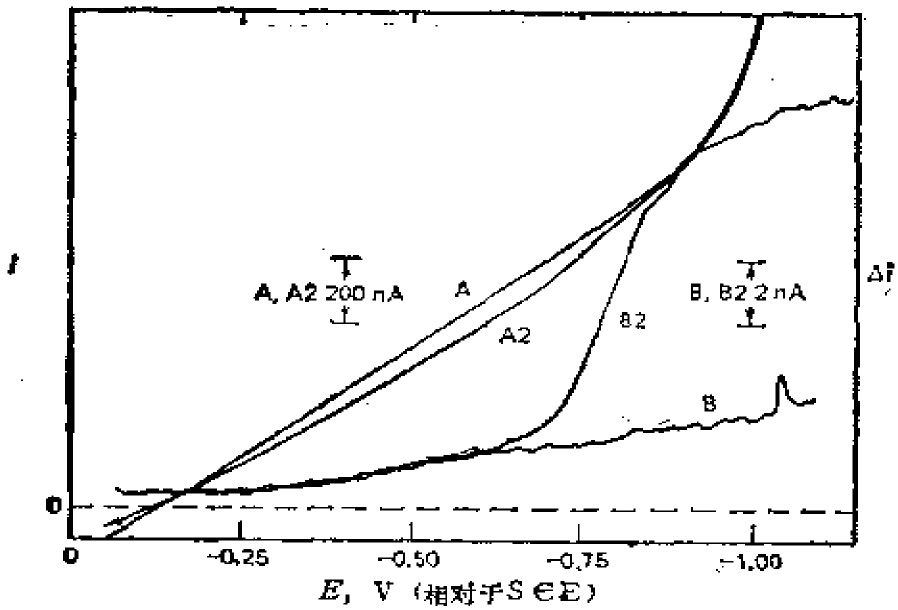


图 8.6.3　Tl(Ⅰ)在汞齐化金圆盘上控制电势阴极扫描。凡A均为RDE曲线，凡B均为HMRDE曲线。(A,B)0.01MHClO$_4$；(A2,B2)$2.0\times10^{-7}M$ Tl^+在0.01MHClO$_4$中，电流灵敏度由标尺给出，曲线的零电流为虚线。所有曲线都在$\omega_0^{1/2}=60\text{rpm}^{1/2}$。B，$\Delta\omega^{1/2}=6\text{rpm}^{1/2}$，$\sigma/2\pi=3\text{Hz}$，平均时间常数为3sec，扫描速度2mv/sec
[引自B. Miller and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, 46, 2026(1974).]

8.7　参 考 文 献

1. V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
2. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena," Wiley, New York, 1960.
3. J. N. Agar, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 26 (1947).
4. J. Newman, *Electroanal. Chem.*, 6, 187 (1973).
5. J. S. Newman, "Electrochemical Systems," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
6. A. C. Riddiford, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **4**, 47 (1966).
7. R. N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes," Marcel Dekker, New York, 1969, pp. 67–114.

8. J. S. Newman, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1327 (1966).
9. V. Yu. Filanovsky and Yu. V. Pleskov, *Prog. in Surf. Membrane Sci.*, **10**, 27 (1976).
10. J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 501, 1235 (1966).
11. W. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disc Electrodes," Clarendon Press, Oxford, 1971, Chapter 4.
12. V. G. Levich, *op. cit.*, p. 107.
13. W. J. Albery and M. Hitchman, *op. cit.*, Chapter 3.
14. W. J. Albery and S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1920 (1966).
15. Yu G. Siver, *Russ. J. Phys. Chem.*, **33**, 533 (1959).
16. S. Bruckenstein and S. Prager, *Anal. Chem.*, **39**, 1161 (1967).
17. K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 207 (1970).
18. W. J. Albery and M. Hitchman, *op. cit.*, Chapter 10.
19. S. Bruckenstein and G. A. Feldman, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 395 (1965).
20. S. Bruckenstein and D. T. Napp, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6303 (1968).
21. S. Bruckenstein and B. Miller, *Accounts Chem. Res.*, **10**, 54 (1977).
22. S. Bruckenstein and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1032 (1970).
23. B. Miller and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, **46**, 2026 (1974).
24. K. Tokuda, S. Bruckenstein, and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1316 (1975).

8.8 习　　题

8.1 有一RDE，其圆盘半径r_1为0.20cm，浸于物质A的水溶液中（$C_A^* = 10^{-2}\,M$，$D_A = 5\times10^{-6}\,cm^2/sec$），以1000rpm旋转。A以1$e$反应而被还原。$\nu \approx 0.01\,cm^2/sec$。试计算：在圆盘边缘与圆盘表面垂直距离为0.1cm处的v_r和v_y；电极表面上的v_r和v_y；U_0；$i_{l,c}$；m_A；δ_A；和列维奇常数。

8.2 多大尺寸（r_2和r_3）的旋转圆环电极可以产生与$r_1 = 0.20\,cm$的RDE相同的极限电流？（提示，r_2和r_3有多种可能的配合都满足。）环电极的面积是多少？

8.3 由图8.3.8的数据，计算氧在0.1 MNaOH中的扩散系数和在0.75V氧还原的k_f（假设完全不可逆）。取$\nu = 0.01\,cm^2/sec$。

8.4 RRDE电极在含5mM $CuCl_2$的0.5M KCl溶液中的电流-电势曲线表现为（1）i_D对E_D，（2）i_R对E_R，如图8.8.1所示。$N = 0.53$。

（a）分析这些数据，求D，β和有关电极反应第一步〔Cu(Ⅱ)＋$e \longrightarrow$ Cu(Ⅰ)〕的一些可能的信息。

（b）如果环的伏安图谱是在$E_D = -0.10$V所得那么，$i_{R,l,c}$（在$E_R = -0.10$V）所预期的值为多少？

（C）如果E_R维持在＋0.40V，$E_D = -0.10$V，那么，i_R的预期值为

多少？

（d）在第二波进行的是什么过程？解释此波的形状。

（e）假设环维持在+0.4V，给出当E_D由+0.4V到−0.6V扫描时，所预期的i_R对E_D图。

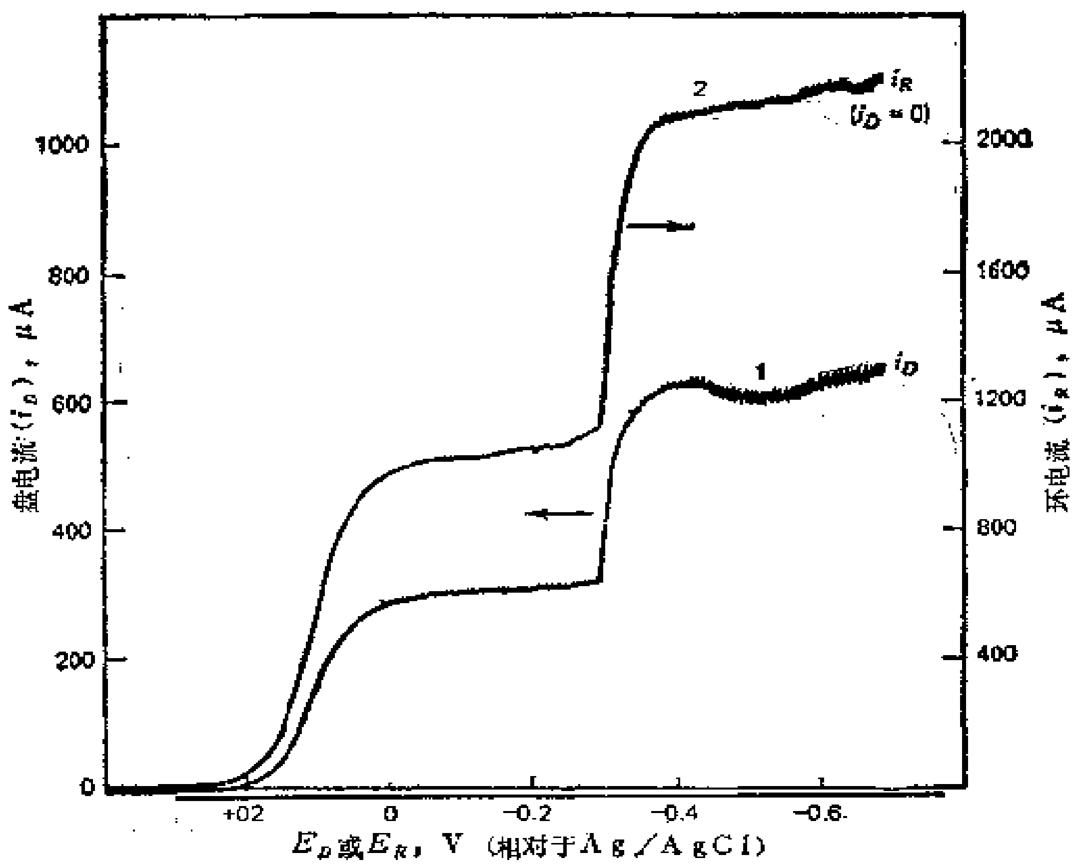


图 8.8.1 RRDE的伏安图谱：曲线1为i_D对E_D，曲线2为i_R对E_R（在$i_D=0$），溶液含5mM $CuCl_2$和0.5M KCl。$\omega=201 sec^{-1}$；圆盘面积=$0.0962 cm^2$；$\nu=0.011 cm^2/sec$

8.5 在5mM $K_3Fe(CN)_6$和0.1MKCl中，RRDE的环伏安图谱示于图8.8.2。由这些曲线所得之数据，计算此电极的N和D〔对于$Fe(CN)_6^{3-}$〕。i_D对$\omega^{1/2}$曲线的斜率应当是多少？在5000rpm下极限盘电流（$i_{D,l,c}$）和极限环电流（$i_{R,l,c}$，在$i_D=0$和$i_D=i_{D,l,c}$）应该是多少？假设$Y=0.01 cm^2/sec$。

8.6 在下列尺寸的RRDE上做实验：$r_1=0.20$cm，$r_2=0.22$cm，$r_3=0.32$cm。在2000rpm的转速下记录圆盘的伏安图谱（i_D对E_D）。为了避免非稳态效应的发生，最大的电势扫描应为多少？此电极的穿过时间是多少？

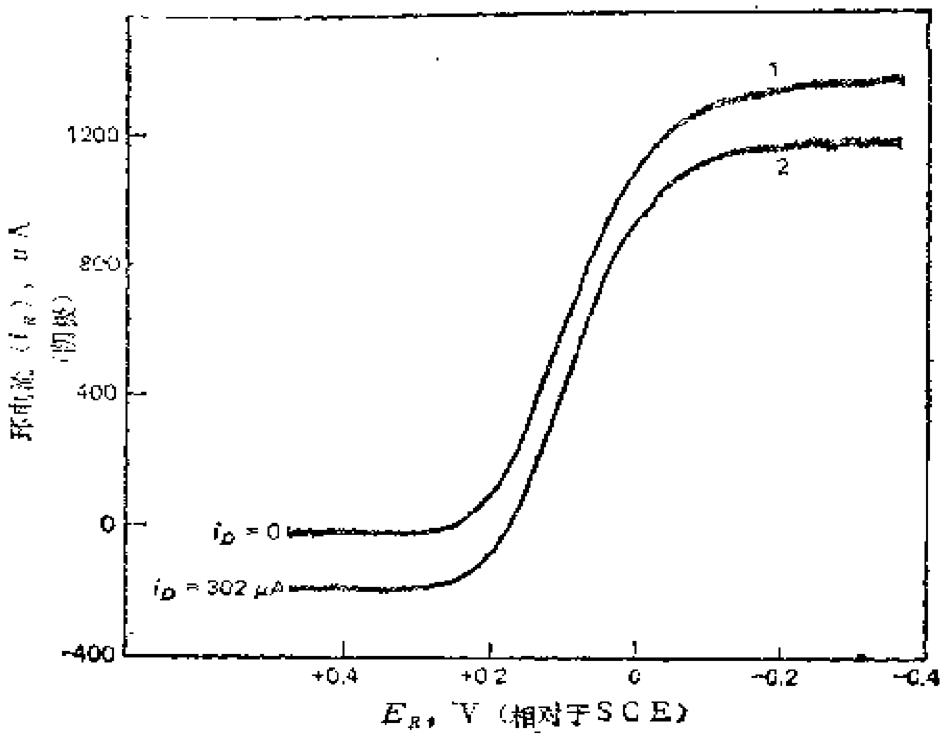


图 8.8.2 环的伏安图谱（i_R对E_R）。（1）在$i_D=0$时。（2）在i_D极限值=302μA时，溶液为5.0mM$K_3Fe(CN)_6$和0.10MKCl，转速为48.6r/sec，RRDE尺寸为$r_2=0.188$cm，$r_3=0.325$cm

8.7 扩散系数可以根据RDE上对极限电流的测定而得到，也可以根据相同电极上（在$\omega=0$）暂态测量（例如，电势阶跃测量）而得到，在相同条件下，并不需要了解电极面积n，或C_O^*。解释一下这是怎么做的，并讨论此方法可能的误差。

8.8 布龙金斯坦和吉福德（Gifford）〔*Anal. Chem.*，51，250（1979）〕提出在RRDE上的环电极屏蔽测量可以用于分析微摩尔的溶液，采用的方程式是

$$\Delta i_{R,l}=0.62nF\pi r_1^2 D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}NC^*$$

此处$\Delta i_{R,l}$表示当$i_D=0$和$i_D=i_{D,l}$时，极限环电流的变化。（a）推导此方程式，（b）图8.8.3给出在0.1M HNO_3中Bi(Ⅲ)还原到Bi(0)时的$i_{R,l}$对E_D图。在−0.25V发生物质传递控制的Bi(Ⅲ)的还原。根据正向扫描（E_D由+1.0V到−0.2V）曲线上的数据，计算此RRDE的N。解释在反向扫描（E_D由−0.2V到+1.0V）时所观测到的暂态环电流。

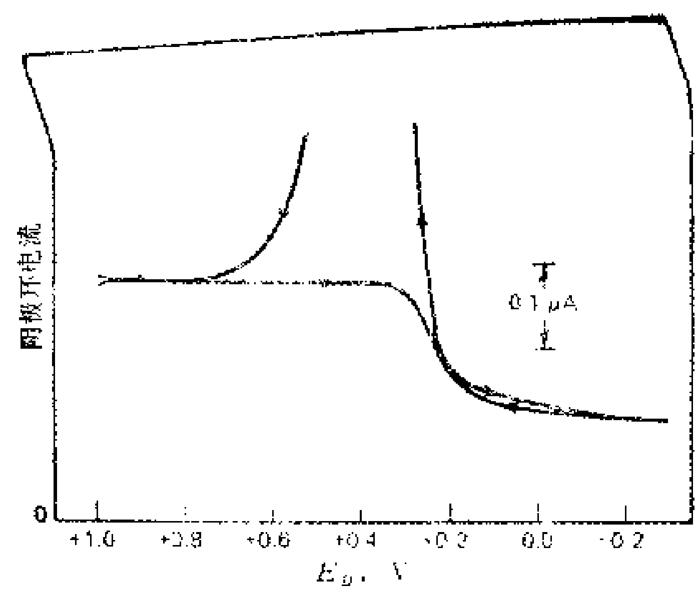


图 8.8.3 当溶液为含$4.86\times10^{-7}M$ Bi(Ⅲ)的$0.1M$ HNO_3时，Bi(Ⅲ)还原到Bi(0)时的$i_{R,l,c}$对E_D图。环电极维持在−0.25V，盘电势由+1.0V以200mV/sec扫描。对此电极$i_{D,l,c}$对$C^*_{Bi(Ⅲ)}$的斜率为0.934μA/μM。[引自S. Bruckenstein and P. R. Gifford, *Anal. Chem.*, 51, 250 (1979). Copyright 1979.]

第九章　建立在阻抗概念上的技术

9.1 引　　言

在前面的几章中，我们讨论了通过对体系施加大的扰动来研究电极反应的一些方法。利用电势扫描，电势阶跃或电流阶跃，我们经常使电极处于远离平衡的状态，并且通常是观察暂态信号的响应。另一类方法是用小幅度交流信号扰动电解池，并观察体系在稳态时对扰动跟随的情况。这些技术有许多优点，其中最主要的是，（a）具有进行高精度测量的实验能力，这是由于响应可以是无限稳定的，因此可以从很长时间中得出平均值。（b）通过电流-电势特性的线性化（或其它简化），从理论上能处理这一响应。由于这些技术一般在接近平衡状态下工作，所以常常不需要详细地了解 $i-E$ 响应曲线在超电势大的区域中的行为。这一优点使动力学和扩散的处理大大简化。

在下面推导理论中，我们常常依据电化学电池和行为象电解池的电阻和电容网络之间的相似性。这一特点有时似乎可以脱离化学体系来解释，因此让我们先强调一下，在解释时所用的概念和数学基本上是简单的。我们尽量在每一个可能的方面都把它们与化学联系起来，并且希望读者避免只顾到解释的细节，而看不到这些方法的重要作用和长处。

9.1.1 技术的类型[1~7]

典型的实验是法拉第阻抗测量，测量时电解池中放入含有氧化还原偶的两种形态的溶液，使得工作电极处于平衡。例如，可以把 $1mM Eu^{2+}$ 和 $1mM\ Eu^{3+}$ 加到 $1M\ NaClO_4$ 中。可用固定面积的汞滴作为工作电极，配用不极化的参比电极，如SCE。参比电极还可

作为辅助电极。把这个电解池当作一个未知的阻抗接入到阻抗电桥中，电桥通过调节其相对臂上的R和C来达到平衡，如图9.1.1所示。

这样的操作可测出电解池在测定频率下进行工作的串联的R和C值。理论方面的工作是根据界面现象来解释这些等效的电阻和电容值。工作电极的平均电势（直流电势）简单地是由偶的氧化态和还原态的比所决定的平衡电势。在其它电势下的测定是通过制备不同浓度比的溶液来进行的。这一方法有很高的精度，并常常用来计算异相电荷传递参数和研究双层结构。

法拉第阻抗方法的一个变种是交流伏安法（或使用DME的交流极谱法）。在这些实验中，以常规方式使用三电极电池，工作电极上施加的电势程序是一个随时间慢扫描的直流平均值E_{dc}加上峰-峰值约为5mV的正弦成分E_{ac}。被测的响应是在E_{ac}的频率下电流的交流成分的幅值和它相对E_{ac}的相角❶。图9.1.2是典型的实验装置的示意图。我们现在看到，这种测量就相当于测定法拉第阻抗。直流电势的作用是建立O和R的平均表面浓度，通常，这一电势与真实的平衡值不同，因此，$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$与C_O^*和C_R^*不同，故存在扩散层。然而应注意，由于E_{dc}实际上是稳定值，这个扩散层很快变得相当厚，以致它的厚度大大超过了受E_{ac}快速扰动作用的扩散区域。这样，平均表面浓度$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$对实验的交流部分来说可看成本体浓度。与此相同的效应在示差脉冲极谱中曾用过（见第5.8.3节）。通常从仅含有一种氧化还原态（例如Eu^{3+}）的溶液开始，并得到交流电流幅值及相角对E_{dc}的连续图形。实际上，这些图是表示$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$连续比率时的法拉第阻抗，在整个记录中并不更换溶液。幅值图也可以用于浓度的分析测量。

法拉第阻抗和常规交流极谱测量用的是很低幅值的激励信号E_{ac}，这主要是由于在低超电势时，电流-超电势关系实质上呈线性这一事实决定的。在线性体系中，频率为ω的激励，得到的电流频

❶ 或者，也可以测量与E_{ac}同相及与E_{ac}成90°相的电流成分。它们都给出相同的信息。

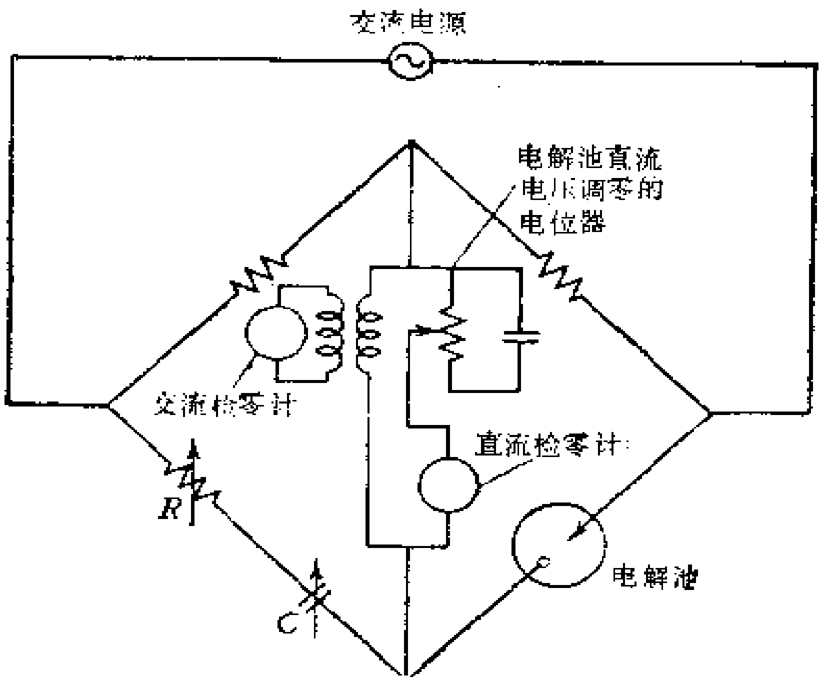


图 9.1.1 测量电化学电解池阻抗的桥式电路

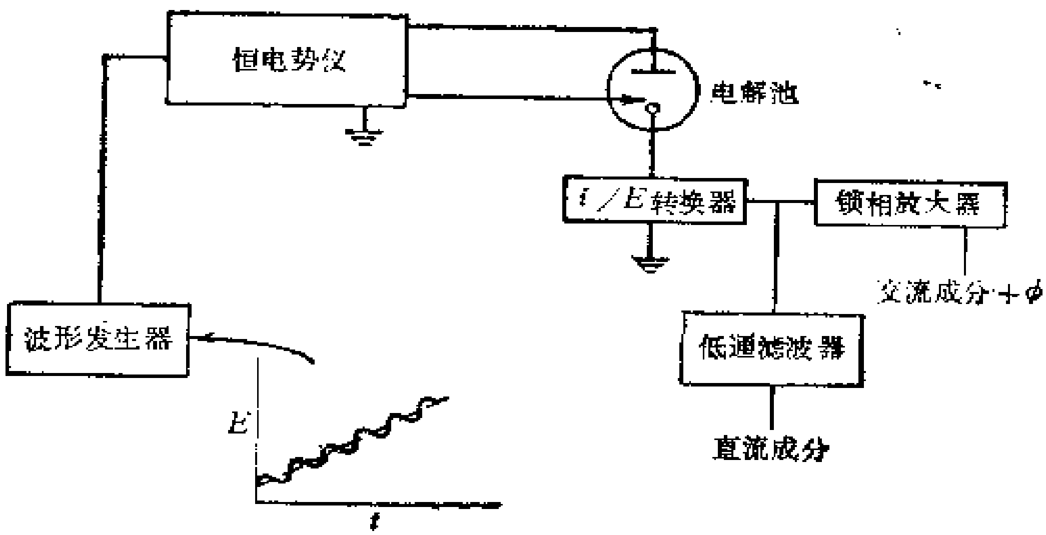


图 9.1.2 交流伏安法实验装置示意图

率也是ω（并且只有频率ω）。另一方面，非线性的 $i-E$ 关系得到一个不是纯正弦的畸变响应。即使这样，它还是周期性的并可表示成频率ω，2ω，3ω，……等讯号的叠加（富里叶合成）。电极反应f

电流-超电势函数在中等的超电势范围是非线性的，这种非线性的作用可以观察到并可付诸实用。例如，讨论一下二次（和较高次）谐波交流伏安法，它与上述一次谐波交流实验基本上是相同的，其不同点在于检测的是 2ω，3ω，……等交流电流成分，代替了检测激励频率 ω 时的成分。法拉第整流法的特点是用纯正弦电源激励，并测量电流的直流成分。互调制伏安法取决于非线性特征的混合性质，它用频率 ω_1 和 ω_2 的两个叠加讯号激励，并观察组合频率（边频带或拍频）$\omega_1+\omega_2$ 或 $\omega_1-\omega_2$ 时的电流。基于非线性的所有这些技术的主要共同优点，是它们相对地去除了充电电流。双层电容通常比法拉第过程更加线性化，因此充电电流大都被限制在激励频率下。

9.1.2　交流电路回顾

一个纯正弦电压可以表示成

$$e=E\sin\omega t \tag{9.1.1}$$

式中，ω 为角频率，它是 2π 乘以以赫兹表示的常规频率值。把这个电压看成图9.1.3所示的旋转矢量（或相量）是很方便的。它的长度是幅值 E，旋转频率是 ω。观察到的电压 e 是任意时间投影在某一特定轴（例如在0°）上相量的分量。

我们常常希望讨论两个有联系的正弦讯号，例如电流 i 和电压 e 之间的相互关系。每一个讯号都表示成以同样频率旋转的独立相

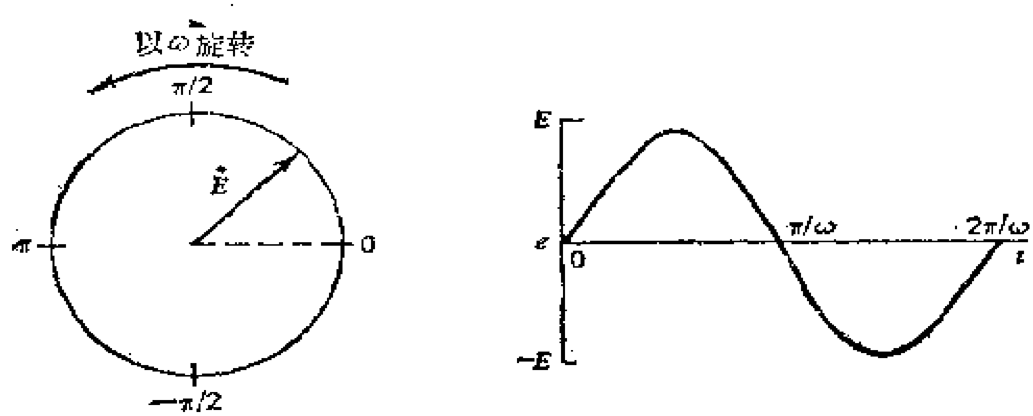


图 9.1.3　交流电压 $e=E\sin\omega t$ 的相量图

量 $\dot{I}$ 和 $\dot{E}$。正如图 9.1.4 所示，它们通常不是同相的，其相量相差一个相角 ϕ。相量之一，通常是 $\dot{E}$，作为参考讯号，ϕ 是相对它测出的。图中电流滞后于电压，通常可以表示为

$$i = I\sin(\omega t + \phi) \tag{9.1.2}$$

式中 ϕ 是带符号的量，此处为负。

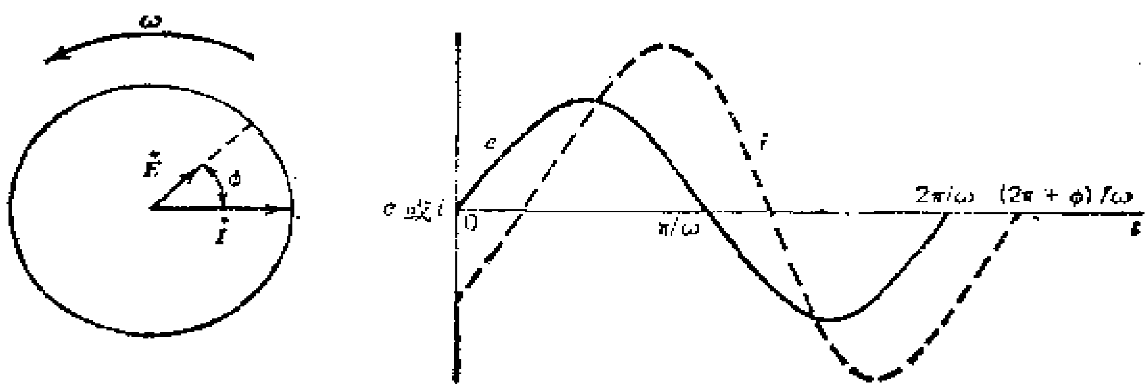


图 9.1.4 表示频率为ω的交流电流和电压信号之间相互关系的相量图

同一频率下两个相量间的相互关系，由于它们都在旋转而保持恒定。因此，相角是常数。我们常常可以在相量图中去掉旋转的基准，并且简单地把它们绘成有同一原点并被适当的角分开的矢量来研究相量间的相互关系。

让我们用这些概念来分析一些简单的电路。首先讨论一个纯电阻 R，其上施加正弦电压 $e = E\sin\omega t$，由于欧姆定律始终是存在的，所以，电流是 $(E/R)\sin\omega t$，或以相量标记，

$$\dot{I} = \frac{\dot{E}}{R} \tag{9.1.3}$$

$$\dot{E} = \dot{I}R \tag{9.1.4}$$

相角为零，图9.1.5是其矢量图。

假如我们现在用纯电容 C 来代替电阻，有用的基本关系式就是 $q = Ce$ 或 $i = C(de/dt)$；因此

$$i = \omega CE\cos\omega t \tag{9.1.5}$$

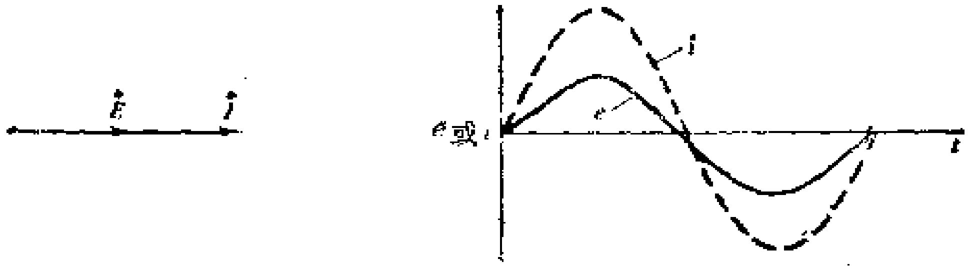


图 9.1.5 电阻上的电压和流过电阻的电流之间的相互关系

$$i=\frac{E}{X_C}\sin\left(\omega t+\frac{\pi}{2}\right) \qquad (9.1.6)$$

式中X_C是容抗$1/\omega C$。

相角是$\pi/2$，电流导前于电压，如图9.1.6所示。由于矢量图现在扩展成一个平面，用复数符号表示相量是方便的。规定纵坐标分量为虚部，并乘以$j=\sqrt{-1}$，横坐标分量为实部。这里引入复数符号仅仅是一个簿记量度，力图使得矢量的各分量是直线。我们在数学上称它们为“实数”或“虚数”，但是这两种型式在相角可测量的意义上说都是真实的。在电路分析中我们知道，虽然电流的相角是相对电压测量的，然而象图 9.1.6 那样，沿横坐标画电流相量是很有益的。如果这样做，那是很清楚

$$\dot{E}=-jX_C\dot{I} \qquad (9.1.7)$$

当然，不管$\dot{I}$是否相对横坐标作图，这个关系必定成立，因为重要的只是$\dot{E}$和$\dot{I}$之间的关系。比较方程式9.1.4和9.1.7表明，X_C必须有电阻的因次，但与R不同，它的值随频率的增加而下降。

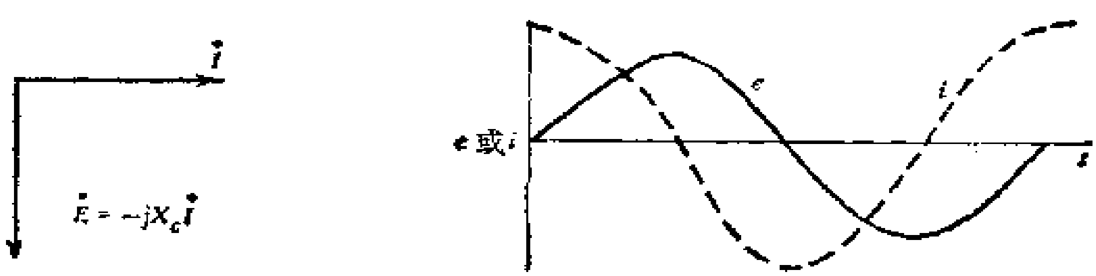


图 9.1.6 电容上的电压和流过电容的交流电流之间的相互关系

现在讨论串联的电阻R和电容C。电压$\dot{E}$施加于它们之上，它无论何时都等于电阻和电容上的电压降之和；因此

$$\dot{E}=\dot{E}_R+\dot{E}_C \tag{9.1.8}$$

$$\dot{E}=\dot{I}\,(R-jX_C) \tag{9.1.9}$$

$$\dot{E}=\dot{I}\,\mathbf{Z} \tag{9.1.10}$$

我们可以看到，电压和电流通过一个称为阻抗的矢量$\mathbf{Z}=R-jX_C$联系在一起了。图9.1.7表示这些不同量之间的相互关系。$\mathbf{Z}$的值是$(R^2+X_C^2)^{1/2}$，相角由下式给出

$$\tan\phi=\frac{X_C}{R}=\frac{1}{\omega RC} \tag{9.1.11}$$

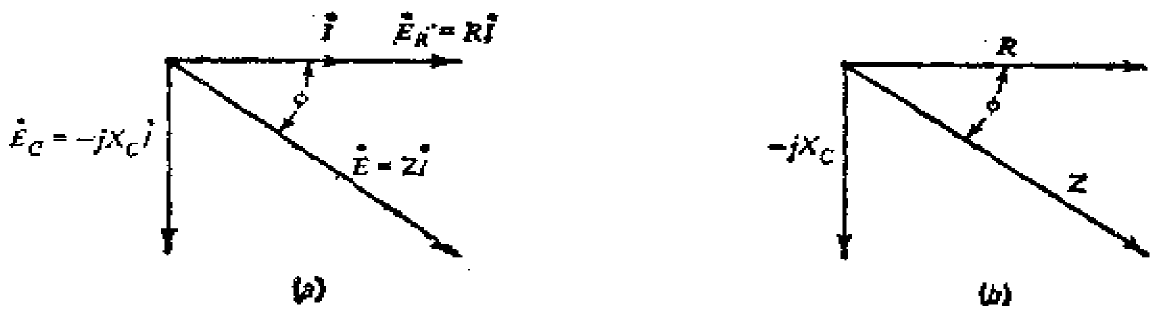


图 9.1.7 （a）表示RC串联网络中电流和电压相互关系的相量图。$\dot{E}$是整个网络上的电压，$\dot{E}_R$和$\dot{E}_C$分别是电阻和电容上的分量。（b）由相量图（a）导出的阻抗矢量图

阻抗是一种普遍化的电阻，方程式9.1.10是欧姆定律的普遍化形式，（9.1.4）和（9.1.7）式可以作为它的特殊情况。相角表示串联电路中电容和电阻分量之间的配比。对于一个纯电阻，$\phi=0$；对于一个纯电容，$\phi=\pi/2$；而对于混合体，可观察到两者之间的相角。

更复杂的电路，可以根据类似于对电阻所运用的规则，通过合并阻抗来分析。对于串联阻抗，总阻抗是各个阻抗值（表示为复数矢量）之和；对于并联阻抗，总阻抗的倒数是单个矢量倒数之和。图9.1.8表示的是一个简单的应用。

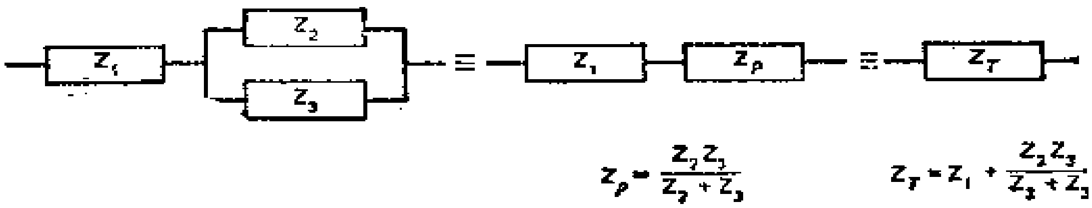


图 9.1.8　由分阻抗计算总阻抗

用导纳**Y**，即阻抗的倒数 $1/\mathbf{Z}$，来分析交流电路有时是很有利的，因为导纳 **Y** 类似于电导。这样，普遍化的欧姆定律(9.1.10)可以改写成 $\dot{I}=\dot{E}\mathbf{Y}$。这些概念在并联电路的分析中尤为有用，因为并联元件的总导纳简单地是单个导纳之和。

以后我们对 **Z**和**Y**之间的矢量关系将会感兴趣。如果 **Z** 写成极坐标形式（见A.5节）：

$$\mathbf{Z}=Ze^{j\phi} \tag{9.1.12}$$

那么导纳就是

$$\mathbf{Y}=\frac{1}{Z}e^{-j\phi} \tag{9.1.13}$$

此处我们看到，**Y**是幅值为$1/Z$的矢量，它的相角与**Z**的相角相同，但符号相反。图9.1.9是它们之间的关系图。

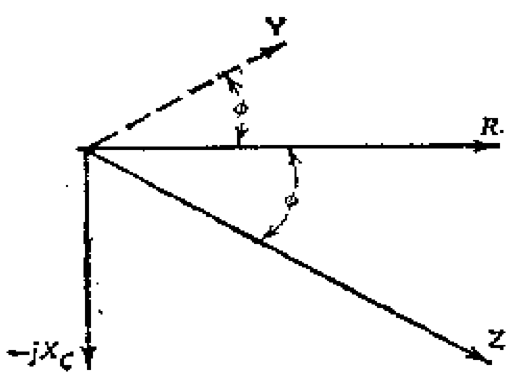


图 9.1.9　阻抗**Z**和导纳**Y**之间关系图

9.1.3　电解池的等效电路[1,4,8,9]

从广义上说，电化学电解池对于小正弦激励简单地就是一个阻抗；因此，我们能够用电阻和电容的等效电路来表示它的性能，在此电路中流过的电流与给定激励下流过实际电解池的电流具有相同的幅值和相角。典型的电路如图9.1.10*a*所示。引入并联的元件，是因为通过工作界面的总电流是法拉第过程 i_f和双层充电 i_c

分别贡献之和。双层电容非常象纯电容，因此它在等效电路中用元件C_d表示。法拉第过程必须考虑为一个一般阻抗Z_f。当然，所有的电流都必须通过未补偿的溶液电阻，因此，R_Ω作为串联的元件引入等效电路中，用以表示这一影响❶。

法拉第阻抗在文献中曾用不同的方式进行过讨论。图9.1.10*b*的两种作法是等效的。最简单的表示法是取由串联电阻R_s和假电容C_s组成的电阻-电容组合❷。另一种方法是把纯电阻R_{ct}，即电荷传递电阻（见第1.3节和第3.5.3节）和另一个表示物质传递电阻的一般阻抗Z_w，即沃伯格（*Warburg*）阻抗分开。与近似理想电路元件的R_Ω和C_d相反，法拉第阻抗的各分量是非理想的，因为它们随频率ω而变化。一个给定的等效电路表示给定频率下电解池的性能，而不是其它频率下的性能。实际上，法拉第阻抗实验的主要目的是揭示R_s和C_s的频率关系。然后应用理论来把这些函数变为化学信息。

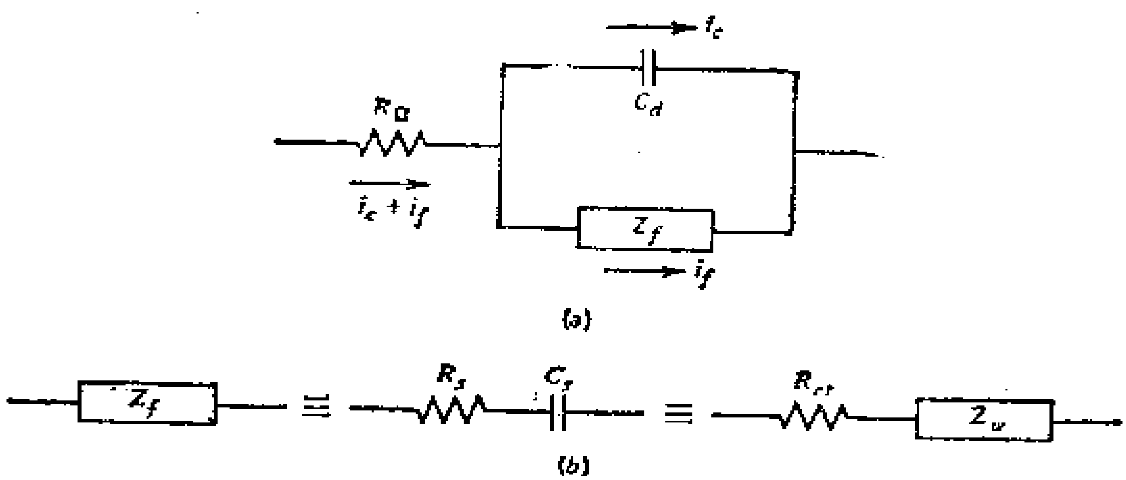


图 9.1.10 （*a*）电化学电解池的等效电路。（*b*）把Z_f分成R_s和C_s或R_{ct}和Z_w

❶ 在前面讲过的法拉第阻抗测量中（第9.1.1节），用电桥测出的阻抗是整个电解池的阻抗，其中包括辅助电极界面的贡献。通常对辅助电极界面上的过程是不感兴趣的；因此，这一界面的阻抗可以通过使用大面积的辅助电极有意地使其消除。

❷ 在一些处理中，R_s称为极化电阻。然而，这一名字已用在电化学的另外的变量中，因此我们这里避免用它。

这里所讨论的电路是基于最简单的电极过程。为了说明较复杂的情况还设计了许多其它的电路，例如，包括电反应物的吸附，多步骤电荷传递，或均相化学等情况。特殊情况可参考原始的或综述性的文献[1,4,8~10]。

9.2 法拉第阻抗的解释

9.2.1 等效电路的特征

用电桥测量电解池特性得到R_B和C_B值，它们是以串联方式整个电解池阻抗等效的，其中包括R_Ω和C_d的贡献，而这些在法拉第过程的研究中是不感兴趣的。通常，R_Ω和C_d可以由R_B和C_B的频率关系独立地求得；如果O和R对R_Ω和C_d没有明显的影响，它们也可以由不存在电活性偶的独立实验得到。这些测试技术将在第9.5节中讨论。现在，让我们假定表示成R_s和C_s串联组合的法拉第阻抗是可测量的（见图9.1.10）。

现在考虑当正弦电流通过时该阻抗的行为。总的电压降是

$$E = iR_s + \frac{q}{C_s} \tag{9.2.1}$$

因此

$$\frac{dE}{dt} = R_s\frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \tag{9.2.2}$$

如果电流是

$$i = I\sin\omega t \tag{9.2.3}$$

那么

$$\frac{dE}{dt} = (R_sI\omega)\cos\omega t + \left(\frac{I}{C_s}\right)\sin\omega t \tag{9.2.4}$$

这个方程式是我们从电化学意义上鉴别R_s和C_s的一个纽带。我们将会发现，电极过程对电流激励的响应也给出（9.2.4）形式的dE/dt。也就是说，它将出现正弦和余弦项，这样，R_s和C_s可以通过把电的方程式和化学的方程式中这些项系数相等而定出。

9.2.2 化学体系的性质[1,4,8,9]

对于我们的标准体系 $O+ne\rightleftharpoons R$，其中O和R都是可溶的，可以写出

$$E=E[i,C_O(0,t),C_R(0,t)] \tag{9.2.5}$$

因此，

$$\frac{dE}{dt}=\left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)\frac{di}{dt}+\left[\frac{\partial E}{\partial C_O(0,t)}\right]\frac{dC_O(0,t)}{dt}+\left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0,t)}\right]\frac{dC_R(0,t)}{dt} \tag{9.2.6}$$

或

$$\frac{dE}{dt}=R_{ct}\frac{di}{dt}+\beta_O\frac{dC_O(0,t)}{dt}+\beta_R\frac{dC_R(0,t)}{dt} \tag{9.2.7}$$

式中

$$R_{ct}=\left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{C_O(0,t),C_R(0,t)} \tag{9.2.8}$$

$$\beta_O=\left[\frac{\partial E}{\partial C_O(0,t)}\right]_{i,C_R(0,t)} \tag{9.2.9}$$

$$\beta_R=\left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0,t)}\right]_{i,C_O(0,t)} \tag{9.2.10}$$

要获得dE/dt公式主要取决于我们能否求出（9.2.7）式右边的六个因子。其中 R_{ct}，β_O和 β_R 三个参数尤其与电极反应的动力学性质有关。特殊情况将在以后讨论。剩下的三个因子当电流流过时，通常可以按照（9.2.3）式计算。其中之一是很普通的：

$$\frac{di}{dt}=I\omega\cos\omega t \tag{9.2.11}$$

其它因子将通过讨论物质传递来算出❶。

假定半无限线性扩散，其初始条件为$C_O(x,0)=C_O^*$和$C_R(x,0)=C_R^*$，我们可以根据第7.2.1节的经验写出

$$\overline{C_O}(0,s)=\frac{C_O^*}{s}+\frac{i(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}} \quad (9.2.12)$$

$$\overline{C_R}(0,s)=\frac{C_R^*}{s}-\frac{i(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} \quad (9.2.13)$$

用卷积进行逆变换给出

$$C_O(0,t)=C_O^*+\frac{1}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}}\int_0^t\frac{i(t-u)}{u^{1/2}}du \quad (9.2.14)$$

$$C_R(0,t)=C_R^*-\frac{1}{nFAD_R^{1/2}\pi^{1/2}}\int_0^t\frac{i(t-u)}{u^{1/2}}du \quad (9.2.15)$$

我们可以用（9.2.3）式代替$i(t-u)$，于是，问题就变为求出这两个关系式中共同的积分项的问题。

我们从三角的恒等式开始：

$$\sin\omega(t-u)=\sin\omega t\cos\omega u-\cos\omega t\sin\omega u \quad (9.2.16)$$

它意味着

$$\int_0^t\frac{I\sin\omega(t-u)}{u^{1/2}}du=I\sin\omega t\int_0^t\frac{\cos\omega u}{u^{1/2}}du-I\cos\omega t\int_0^t\frac{\sin\omega u}{u^{1/2}}du \quad (9.2.17)$$

现在让我们来考虑我们所感兴趣的时间范围。在电流接通之前，表

---

❶ 注意，刚才上面对等效阻抗的分析中，电流通常是采用电路分析时的规定，也就是E的正向变化引起i的正向变化。相反，本书别处所遵从的电化学电流习惯是将阴极电流作为正，因此E的负向变化引起i的正向变化。如果我们现在仍坚持这一习惯，当我们对电的等效值与化学体系之间进行比较时，将会出现混乱。我们必须有一个电流的共同基础。由于测量的解释与电子电路分析密切相关，采用电子学习惯更为有利。这样，在本章中我们取阳极电流为正。

这样的规定并不会造成许多麻烦，因为在交流实验中我们决不会真正的去注意电流的瞬时符号，而测量的是正弦分量的幅值和它相对于正弦电势的相角。当然相角是我们所选定的电流习惯有关的，即使如此，用电子学习惯也是有利的，因为用来测量相角的电子装置都是基于这一习惯的。

面浓度是C_O^*和C_R^*，经过几次循环后，可以认为它们达到稳态，此时按恒定方式反复的循环。这一点我们是可以肯定的，因为在电流流过的任何整循环中没有发生净电解。我们感兴趣的不是从初始条件到稳态的暂态过程，而是稳态本身。(9.2.17) 式右边的两个积分体现了过渡时间。由于 $u^{1/2}$ 出现在分母中，被积函数只在短时间中是可查觉的。几个循环后，每个积分都达到表征稳态的恒定值。我们可以把积分极限取到无限大而得到它：

$$\int_{稳态} \frac{I\sin\omega(t-u)}{u^{1/2}}\,du = I\sin\omega t\int_0^\infty \frac{\cos\omega u}{u^{1/2}}du - I\cos\omega t\int_0^\infty \frac{\sin\omega u}{u^{1/2}}du \tag{9.2.18}$$

很容易看出 (9.2.18) 式右边的两个积分等于$(\pi/2\omega)^{1/2}$；因此，我我们把它代入 (9.2.14) 和 (9.2.15) 式，得到

$$C_O(0,t) = C_O^* + \frac{I}{nFA(2D_O\omega)^{1/2}}(\sin\omega t - \cos\omega t) \tag{9.2.19}$$

$$C_R(0,t) = C_R^* - \frac{I}{nFA(2D_R\omega)^{1/2}}(\sin\omega t - \cos\omega t) \tag{9.2.20}$$

现在，我们可以求出上面所要求的表面浓度的导数❶：

$$\frac{dC_O(0,t)}{dt} = \frac{I}{nFA}\left(\frac{\omega}{2D_O}\right)^{1/2}(\sin\omega t + \cos\omega t) \tag{9.2.21}$$

$$\frac{d_RC(0,t)}{dt} = -\frac{I}{nFA}\left(\frac{\omega}{2D_R}\right)^{1/2}(\sin\omega t + \cos\omega t) \tag{9.2.22}$$

---

❶ 通常，我们必须把电流考虑成$i = i_{dc} + I\sin\omega t$，式中$i_{dc}$是恒定的或随时间缓慢地变化的。然而，我们现在感兴趣的是表面浓度的导数，且它们受高频交流讯号控制。(9.2.21) 和 (9.2.22) 式仍然用来表示一个很精确的近似值。这是实验的交流部分一般不受直流部分牵连的数学表示法。

9.2.3 R_s和C_s的鉴别

将（9.2.11），（9.2.21）和（9.2.22）式代入（9.2.7）式得到

$$\frac{dE}{dt}=\left(R_{ct}+\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}\right)I\omega\cos\omega t+I\sigma\omega^{1/2}\sin\omega t \quad (9.2.23)$$

式中

$$\sigma=\frac{1}{nFA\sqrt{2}}\left(\frac{\beta_O}{D_O^{1/2}}-\frac{\beta_R}{D_R^{1/2}}\right) \quad (9.2.24)$$

与（9.2.4）式比较，我们可以鉴别出R_s和C_s：

$$R_s=R_{ct}+\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (9.2.25)$$

$$C_s=\frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad (9.2.26)$$

完全求出R_s和C_s取决于找出R_{ct}，β_O和β_R的关系式。下面我们将看到，R_{ct}主要是由异相电荷传递动力学决定的。上面我们已经观察到$\sigma/\omega^{1/2}$和$1/\sigma\omega^{1/2}$项来自物质传递效应。根据这一原则，可将法拉第阻抗分成电荷传递电阻R_{ct}和沃伯格阻抗Z_w，如图9.1.10 b 所示。方程式（9.2.25）和（9.2.26）表明，沃伯格阻抗可以看成是一个与频率有关的电阻$R_w=\sigma/\omega^{1/2}$和假电容$C_w=C_s=1/\sigma\omega^{1/2}$的串联。

9.3 由阻抗测量得到动力学参数[1,4,6,8~10]

由第9.1节中描述的法拉第实验，可以清楚地看到，测量时工作电极是处于平均平衡电势下。由于正弦扰动的幅值很小，我们可以用线性化的i-η特性来描述偏离平衡的电响应。按照电子学的电流习惯，

$$\eta=\frac{RT}{nF}\left[\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}+\frac{i}{i_0}\right] \quad (9.3.1)$$

因此

$$R_{ct}=\frac{RT}{nFi_0} \quad (9.3.2)$$

$$\beta_O = \frac{RT}{nFC_O^*} \tag{9.3.3}$$

$$\beta_R = \frac{-RT}{nFC_R^*} \tag{9.3.4}$$

显然

$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \tag{9.3.5}$$

因此，当R_s和C_s已知时，可以很容易计算出交换电流，并由此也就得到了k^0。电桥法可以精确确定这些电的等效值，因而能得到很高精度的动力学数据。

方程式（9.3.5）表明，原则上由一个频率得到的数据可以求出i_0。然而，这样做实在是不够谨慎，因为等效电路实际上反映的就是体系的性能这一点，并没有实验的保证。校验一致性的最好方法是探讨阻抗的频率关系。例如，（9.2.25）和（9.2.26）式预示了R_s和$1/\omega C_s$二者都应与$\omega^{-1/2}$成线性关系，并应有一个共同的斜率σ，而且σ可以由实验常数定量地预测。也就是，

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right) \tag{9.3.6}$$

图9.3.1表示了这些关系。

R_s图的截距应是R_{ct}，从它可以求出i_0。外推的截距相当于频率无限大时确定的体系性能。沃伯格阻抗在高频时被略去，因为时间很短，使得扩散不能成为影响电流的因素。由于表面浓度永不会偏离平均值很多〔见(9.2.19)和（9.2.20）式〕，因此，唯有电荷传递动力学控制着电流。

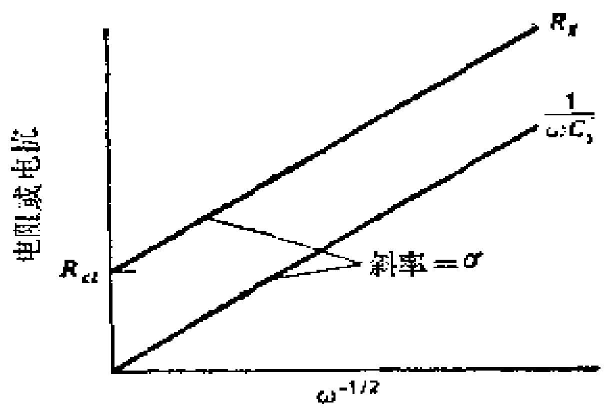


图 9.3.1 R_s和$1/\omega C_s$与频率的关系

如果没有观察到图9.3.

1所具有的线性行为，那么电极过程就不象我们这里假设的那么简单，而必须考虑更复杂的情况。这种内在一致性的核对的有效程度是阻抗技术一个极其重要的东西。更详细的情况见第9.5节。

现在我们讨论作为一个重要极限情况的可逆体系的一般阻抗的性质。当电荷传递动力学非常容易时，$i_0\to\infty$，因此$R_{ct}\to 0$。这样$R_s\to\sigma/\omega^{1/2}$。图9.3.2 *a* 是相应的阻抗图。由于电阻和容抗准确相等，法拉第阻抗是

$$Z_f=\left(\frac{2}{\omega}\right)^{1/2}\sigma \qquad (9.3.7)$$

它只是沃伯格阻抗。

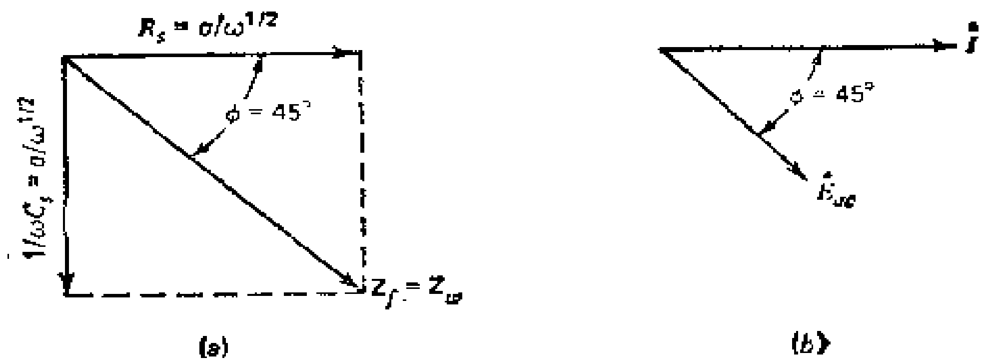


图 9.3.2 （*a*）表示可逆体系法拉第阻抗分量的矢量图。（*b*）交流电流和电势的交流分量之间的相的关系

由于这是适用于任意电极反应的物质传递阻抗，所以，它是一个最小的阻抗。如果动力学是可观察到的，那么另一因素R_{ct}就要有贡献，Z_f必定较大，正象图9.3.3 *a* 描述的那样。因此，一个给定的激励信号$\dot{E}_{ac}$响应的正弦电流幅值，对于可逆体系是最大的，而对于较迟缓的动力学则相应地减小。如果异相氧化还原过程很迟缓，则R_{ct}和Z_f相当大，以致只有很小的电流交流分量，并且，检测的限度决定用这种方法可测定的速度常数的低限。有关定量工作的范围将在第9.5节中较详细地讨论。

探讨一个通过σ来表现的浓度影响也是很有兴趣的。通常，较高的浓度使物质传递阻抗减小，这正如我们直觉上所预料的那样。

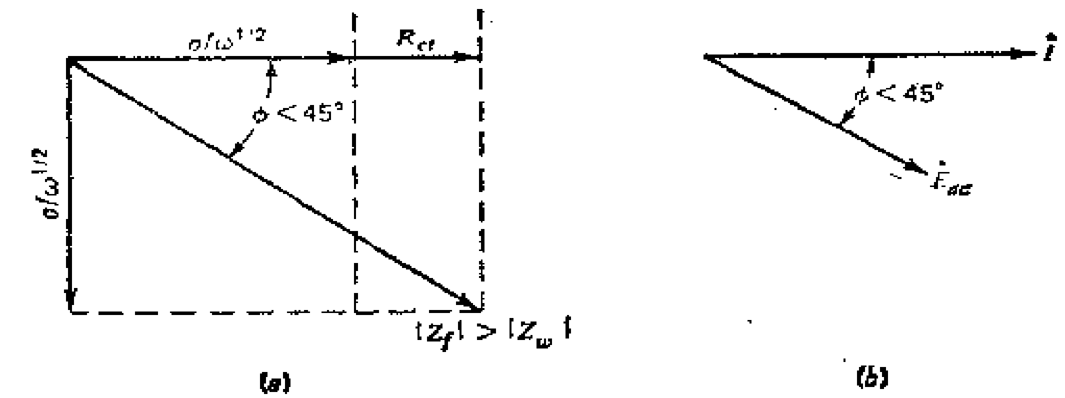


图 9.3.3 （a）表示R_{ct}对阻抗影响的矢量图。（b）R_{ct}大的体系 $\dot{I}$ 和$\dot{E}_{ac}$之间的相的关系

然而，更为关心的是浓度比率C_O^*/C_R^*的影响。可用实验来改变这一比率，以便改变平衡电势进行一系列阻抗测量。无论大的和小的比率都意味着有一个浓度是小的，因此σ和Z_f必然大。电流对$\dot{E}_{ac}$的响应并不大，这是由于有一种反应物的供给是不足的，不能得到形成交流电流的循环可逆电极过程的高反应速度。只有当两种电反应物都以可比的浓度存在时，才能达到大的反应速度，因此，我们希望接近$E^{0'}$时，Z_f最小。在这一电势范围内阻抗测量是最容易进行的，当电势无论偏向正还是负时，测量都渐渐地变得困难起来。这种效应预示了交流伏安响应的形状，这将在下一节中推导。

最后一个感兴趣的问题是电流相量$\dot{I}_{ac}$和电势$\dot{E}_{ac}$之间的相角。由于$\dot{I}_{ac}$沿着R_s的方向变化，$\dot{E}_{ac}$沿着Z_f的方向变化，故相角很快地被算出为

$$\phi=\tan^{-1}\frac{1}{\omega R_s C_s}=\tan^{-1}\frac{\sigma/\omega^{1/2}}{R_{ct}+\sigma/\omega^{1/2}} \qquad (9.3.8)$$

在可逆情况下，$R_{ct}=0$，因此$\phi=45°$或$\pi/4$。准可逆体系显示出$R_{ct}>0$，因此$\phi<\pi/4$。然而，ϕ总是大于零，除非$R_{ct}\to\infty$。但是，这样反应就很迟缓，在常规阻抗测量中也总是有小的交流电流流过。ϕ对动力学的灵敏性启示，R_{ct}可以由相角求出。它可以是，也经常是用交流伏安法实验来做。在着手讨论它们之前，让我们指

出，由于$0\leqslant\phi\leqslant45°$，$i_{ac}$总有一个分量与$\dot{E}_{ac}$同相（0°），它可以用相敏检波器（如锁相放大器）以$\dot{E}_{ac}$为参考而测出。这个特点在交流伏安法中作为区分充电电流的基础是特别有用的。

9.4 交流伏安法

我们在9.1节中已提到，交流伏安法基本上是一个法拉第阻抗技术，在此项技术中平均电势E_{dc}以恒电势方式维持在与平衡值不同的任意值。通常，相对于叠加的交流变量$\dot{E}_{ac}$(10Hz到100kHz)来说，它在一个长时标上有规则地变化着（例如，呈线性）。输出是电流交流分量的幅值对E_{dc}的图。交流电流与E_{ac}之间的相角也是我们所感兴趣的。

由于E_{dc}所致的长时间扩散能与$\dot{E}_{ac}$所致的快速扩散波动分开，从而大大简化了这类问题的处理。我们认为E_{dc}是建立平均表面浓度，由于时标的不同，对交流扰动来说，它可以看成是本体值。在上一节中，我们是根据本体浓度规定法拉第阻抗的，因此，交流伏安法中通过把受E_{dc}决定的表面浓度直接代入这些阻抗关系式中很容易得到作为E_{dc}函数的电流响应。由于这种办法是简单易行的，所以我们将要利用它。对感兴趣的读者来说，更严格的处理可从文献中得到[2,3,5]。两种方法所得的结果是相同的。

由E_{dc}控制的平均表面浓度与许多因素有关：(a)改变E_{dc}的方式；(b)扩散层是否周期性更新；(c)适用的电流-电势特征；(d)与总电极反应有关的均相或异相化学变化。例如，如同采样电流伏安法那样，可以用时序恒电势的方式改变E_{dc}，使扩散层周期性更新。这种技术实际上用于交流极谱法中，其特点是用DME以及在每一汞滴寿命期间E_{dc}实际上是恒定的。此外，可以用静止电极和相当快速的扫描而不使扩散层更新。两种方法都是有用的，在下面都要讨论。这里也将探讨不同类型电荷传递动力学的影响，而均相变化的影响留在第十一章中。整个讨论中应该记住，交流伏安法的主要长处是它能得到有关电极过程特别精确的定量信息。虽然存在一些判断性的概念，但是它与其它方法相比是难以捉摸的。

9.4.1 可逆体系的交流极谱

让我们讨论一个滴汞电极上的交流响应，滴汞电极浸在初始仅含有能斯特偶$O + ne \rightleftharpoons R$的物质O的溶液中。直流电势开始处于比$E^{0'}$正得多的值，并慢慢地向负方向扫描。在单一汞滴寿命中，E_{dc}实际上是恒定的，因此，实验的直流部分是常规极谱，并可视为一系列单独的阶跃实验来处理（见第5.3节和5.4节）。

由于电荷传递电阻完全可以忽略，故（9.3.6）式始终适用，此时

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left[\frac{1}{D_O^{1/2}C_O(0,t)_m} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R(0,t)_m}\right] \tag{9.4.1}$$

并且平均浓度$C_O(0,t)_m$和$C_R(0,t)_m$由能斯特方程式决定：

$$\frac{C_O(0,t)_m}{C_R(0,t)_m} = \theta_m = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_{dc} - E^{0'})\right] \tag{9.4.2}$$

所导出的（5.4.29）和（5.4.30）式的论据，同样也适用于这个实验的直流部分；因此我们写出

$$C_O(0,t)_m = C_O^*\left(\frac{\xi\theta_m}{1+\xi\theta_m}\right) \tag{9.4.3}$$

$$C_R(0,t)_m = C_O^*\left(\frac{\xi}{1+\xi\theta_m}\right) \tag{9.4.4}$$

和以前一样，式中ξ是$D_O^{1/2}/D_R^{1/2}$。因此代入（9.4.1）式，然后再代入（9.3.7）式，得到法拉第阻抗：

$$Z_f = \frac{RT}{n^2F^2A\omega^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*}\left(\frac{1}{\xi\theta_m} + 2 + \xi\theta_m\right) \tag{9.4.5}$$

此时我们注意到，$\xi\theta_m$可以写成

$$\xi\theta_m = e^a \tag{9.4.6}$$

式中

$$a=\frac{nF}{RT}(E_{dc}-E_{1/2}) \tag{9.4.7}$$

$E_{1/2}$是（5.4.21）式中定义的可逆半波电势：

$$E_{1/2}=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \tag{9.4.8}$$

将（9.4.6）式代入，我们发现，（9.4.5）式括号中的项是$e^{-a}+2+e^{a}$，也就是$4\cosh^2(a/2)$，因此，我们得到

$$Z_f=\frac{4RT}{n^2F^2A\omega^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*}\cosh^2\left(\frac{a}{2}\right) \tag{9.4.9}$$

在第9.3节中我们曾看到，可逆体系的法拉第电流比$\dot{E}_{ac}$正好导前45°。如果$\dot{E}_{ac}$是$\Delta E\sin\omega t$，那么

$$i_{ac}=\frac{\Delta E}{Z_f}\sin\left(\omega t+\frac{\pi}{4}\right) \tag{9.4.10}$$

主要的可观察的此电流的幅值简单就是

$$I=\frac{\Delta E}{Z_f}=\frac{n^2F^2A\omega^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*\Delta E}{4RT\cosh^2(a/2)} \tag{9.4.11}$$

图9.4.1是由此方程式确定的交流极谱图。钟罩形是由因子$\cosh^{-2}(a/2)$所致，它反映阻抗Z_f对电势的依从关系。电流极大值出现在$a/2=0$处或接近$E^{0'}$的$E_{dc}=E_{1/2}$处。从该电势无论是向正或是向负移动时，阻抗都急剧地上升，故电流下降。此行为的物理基础已在第9.3节概述过了。实质上，电流是受有限的反应物所控制的，也就是受两个表面浓度中较小的那个反应物的控制。在远离$E^{0'}$的电势时，一种反应物只能少量存在于电极表面，所以仅仅能有小的电流流过。

$E_{dc}=E_{1/2}$时的峰电流由（9.4.11）式很容易得到。由于$\cosh(0)=1$，

$$I_p=\frac{n^2F^2A\omega^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*\Delta E}{4RT} \tag{9.4.12}$$

从此式和（9.4.11）式可以明显地看出，交流极谱图的形状仍保持着

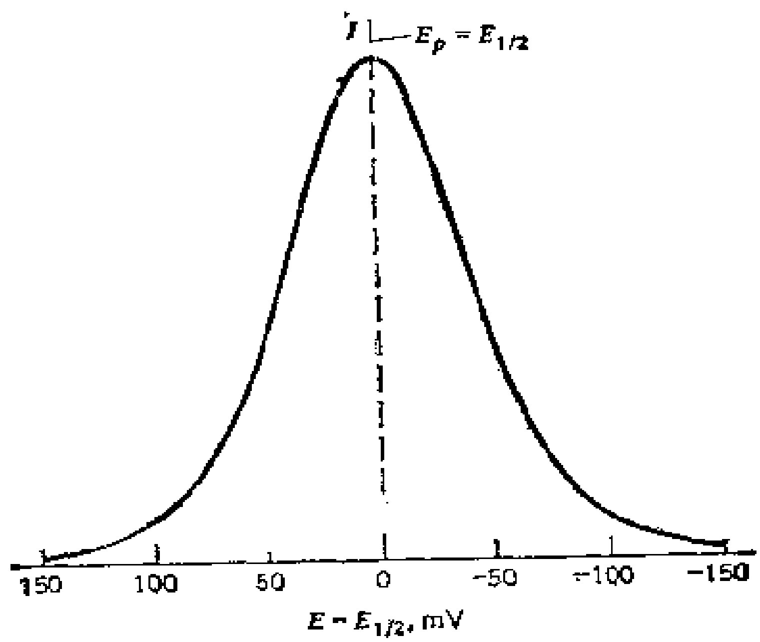


图 9.4.1 当 $n=1$ 时，可逆交流伏安峰的形状

$$E_{dc} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF}\ln\left[\left(\frac{I_p}{I}\right)^{1/2} - \left(\frac{I_p - I}{I}\right)^{1/2}\right] \quad (9.4.13)$$

（见习题9.1）。

迄今为止，我们注意到的每件事都是基于静止平板电极，所以，关于汞滴成长对极谱图的影响还没有弄清。已经证明线性扩散关系可用于实验的直流部分（见第5.3.1节），而且因为它的时标较短，所以这种证明对交流部分也是很正确的。因此，扩张着的球的特性只由面积随时间改变来体现，并且这个因子可以直接由（5.3.3）式代入（9.4.11）式计算出来。由于 A 随汞滴寿命的 $t^{2/3}$ 增长，所以电流也显示同样的关系。我们可以料到由于连续汞滴的生长和落下，电流是振荡的。在每滴寿命的终了应观察到极大值。图9.4.2中的实验结果证实了这些预想。对交流极谱图的轮廓进行测量都可以用上面导出的全部公式来处理，但要规定 A 是汞滴刚要落下前的面积。

可逆交流极谱图的许多重要性质可以从（9.4.11）到（9.4.13）式推论出来，其中包括 I_p 和 n^2，$\omega^{1/2}$，以及 C_O^* 之间的正比性。还有

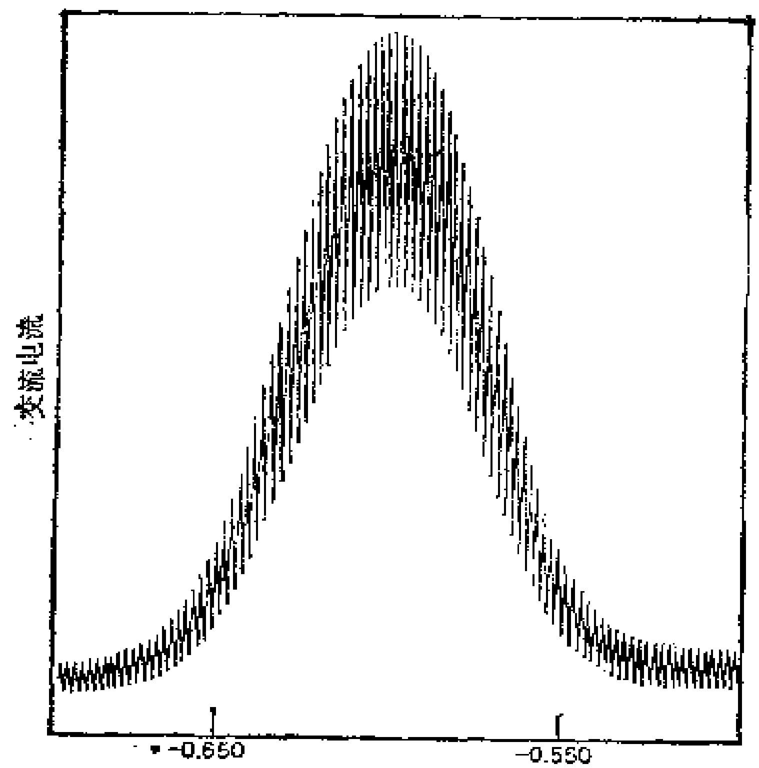


图 9.4.2　在1.0M Na_2SO_4中$3\times10^{-3}M$ Cd^{2+}的交流极谱图。$\Delta E=5$mV，$\omega/2\pi=320$Hz〔引自D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 35,1811(1963).〕

I_p对ΔE成正比；然而这个关系式是有限度的，因为若ΔE太大，作为Z_f求导数基础的线性化的i-E特性就不对了。若线性度在百分之几之内，ΔE必须大约小于10/n mV。毫不奇怪，如用大的ΔE值，半高处峰的宽度也和ΔE有关。假如让ΔE保持在10/n mV以下，25℃时有一个恒定的宽度90.4/n mV；当ΔE较大时，峰值就较宽（也见第5.8.3节）。

9.4.2　准可逆和不可逆体系的交流极谱响应

当异相动力学变得足可察觉的迟缓时，就需要一个更完善的理论来预示交流极谱响应。在k^0可采用任意值的一般情况下，它是很复杂的。对其全面的讨论读者可以参考文献（2.3.5）。这里我们详

细地探讨一个重要的特殊情况，它将使我们能非常直观地理解动力学的影响。

这种特殊情况是直流过程实际上是能斯特的，而交流过程则不是。这种情况在实际体系中是常见的，因为两方面的时标可以有很大的差别。这就是说，k°足够大，使得平均表面浓度保持在通过能斯特方程式(9.4.2)E_{dc}所决定的比率，尽管速度常数还没有大到足以保证对非常快的交流扰动可以忽略的电荷传递电阻。

在这种情况下，法拉第阻抗包括R_{ct}和σ，并且可由（9.2.25）和（9.2.26）式以及得到反应物的阻抗的一些定律写出：

$$Z_f=\left[\left(R_{ct}+\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}\right)^2+\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}\right)^2\right]^{1/2} \quad (9.4.14)$$

参数R_{ct}和σ都可以通过假定直流可逆性而定义。这个前提使我们能与前一节中一样，应用平均表面浓度。它们由（9.4.3）和（9.4.4）式定义，因此，我们可以通过代入（9.4.1）式求出σ。重新整理相当于用来得到（9.4.9）式中的那些项，则得

$$\sigma=\frac{4RT}{\sqrt{2}\,n^2F^2AD_O^{1/2}C_O^*}\cosh^2\left(\frac{a}{2}\right) \quad (9.4.15)$$

电荷传递电阻R_{ct}由（9.3.2）式以交换电流i_0给出。通常，我们把i_0说成是根据（3.5.6）式由O和R的本体浓度所规定的平衡特性。然而，对于交流过程，由于平均表面浓度的作用很象本体值，所以我们就可以把它认为是对交流扰动的有效交换电流，它应由下式给出

$$(i_0)_{eff}=nFAk^0[C_O(0,t)_m]^{(1-\alpha)}[C_R(0,t)_m]^{\alpha} \quad (9.4.16)$$

通过改变平均表面浓度改变E_{dc}，从而控制$(i_0)_{eff}$，因之也就是控制R_{ct}。如上所述这种依从关系更明确的表示是将（9.4.3），（9.4.4）和（9.4.6）式代入得到的：

$$(i_0)_{eff}=nFAk^0C_O^*\xi^{\alpha}\left(\frac{e^{\beta a}}{1+e^{a}}\right) \quad (9.4.17)$$

式中$\beta=(1-\alpha)$。由于$R_{ct}=RT/nF(i_0)_{eff}$，因此我们得到

$$R_{ct}=\frac{RT}{n^2F^2Ak^0C_O^*\xi^\alpha}\left(\frac{1+e^a}{e^{\beta a}}\right) \qquad (9.4.18)$$

现在 R_{ct} 和 σ 已得到，我们可以把它们代入（9.4.14）式，把 Z_f 写成 E_{dc} 的函数。这个运算步骤很简捷，但是它将给出一个较为模糊的表达式。大概更有益的是探讨可以由（9.4.14）式判定的高频和低频时的极限行为。

当频率很低时，R_{ct} 小于 $\sigma/\omega^{1/2}$，因此体系看来是可逆的。这并不出人意外。归根到底我们现在是要把交流过程的时间域引向直流扰动的一方，这就引起可逆的响应。我们在上一节中所得出的关于可逆交流响应的一切，对于低频限的准可逆体系也都应当是适用的。

随着频率升高，R_{ct} 与 $\sigma/\omega^{1/2}$ 相比就变得可观了，因此可逆性被破坏了。交流时间域缩短到足以涉及异相动力学。最后，在高频限，R_{ct} 大大超过了 $\sigma/\omega^{1/2}$，Z_f 接近于 R_{ct} 本身，此时交流电流的幅值是

$$I=\frac{\Delta E}{R_{ct}}=\frac{n^2F^2Ak^0C_O^*\Delta E\xi^\alpha}{RT}\left(\frac{e^{\beta a}}{1+e^a}\right) \qquad (9.4.19)$$

这个方程式描述交流极谱图的形状。通常，作为直流电势函数的响应呈钟形，和可逆情况几乎相同。当 a 正向或负向变大时，这一点通过括号中因子的特点是可以看出来的。然而，由 $E_{1/2}$ 向正偏移引起的响应与向负偏移时不同，也就是响应不是对称的，钟形是倾斜的。

（9.4.19）式对 a 微分，很容易得到峰值。当 $e^a=\beta/\alpha$，或

$$E_{dc}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\beta}{\alpha} \qquad (9.4.20)$$

就达到最大值。因此，峰电流的幅值为

$$I_p=\frac{n^2F^2Ak^0C_O^*\Delta E\xi^\alpha}{RT}\beta^\beta\alpha^\alpha \qquad (9.4.21)$$

这些方程式，结合那些说明可逆的低频限的方程式，就会给出当 ω 变化时体系的一个良好的图象。开始，峰电流与 $\omega^{1/2}$ 呈线性，

但是随着频率不断增加，依赖性不断减小，在高频限，I_p 变得与ω无关。从上面的推导很容易看到，频率关系反映着沃伯格阻抗所表现的物质传递的影响。在（9.4.19）和（9.4.21）式中，并无频率关系，这大概是由于在高频时，电流完全受异相动力学控制，而物质传递不起作用。不足为奇，在高ω时，I_p 与 k^0 成正比，而在低ω时，它对k^0则完全不敏感。在所有频率下，I_p与 ΔE，C_O^* 之间的正比关系都存在。

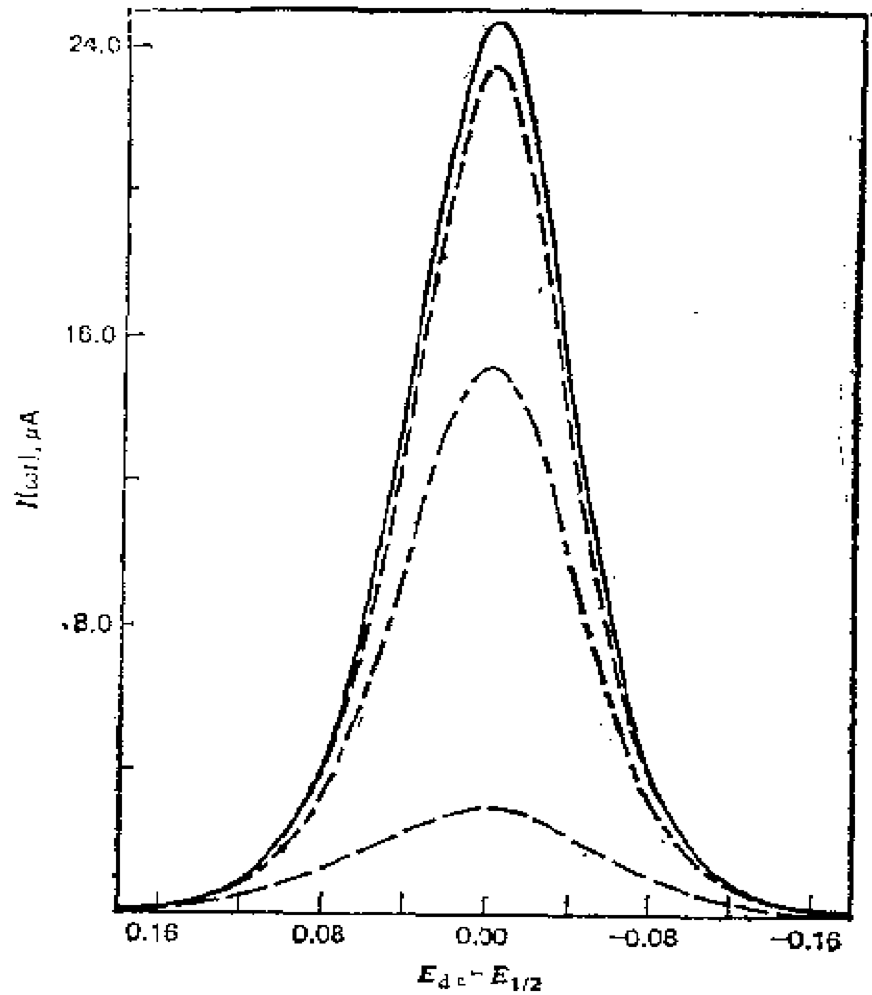


图 9.4.3 对准可逆体系计算出的交流极谱图。曲线（从顶端起）是$k^0\to\infty$，$k^0=1$，$k^0=0.1$和$k^0=0.01$cm/sec。其它参数如下：$\omega=2500\text{sec}^{-1}$，$\alpha=0.500$，$D=9\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$，$A=0.035\text{cm}^2$，$C_O^*=1.00\times10^{-3}$M，$T=298$K，$\Delta E=5.00$mV，$n=1$。曲线表示的是$t_{max}$时的电流［引自D. E. Smith，*Electroanal. Chem.*，1,1(1966).］

还应注意，高频时 I 受动力学控制，意味着在这些频率下法拉第阻抗大大地超过沃伯格阻抗，因此，电流必定比那个在任何频率下只显示出沃伯格阻抗的完全可逆体系要小得多。图9.4.3 表明，准可逆体系的交流响应普遍的降低。图中所有曲线的 k^0值都相当大，因此直流可逆性的假设是成立的。很容易看出随着 k^0的减小响应变化的趋势；因此，可以认识到，如果k^0低于10^{-4}到10^{-5}cm/sec时，交流响应是很小的。对于那些呈现完全不可逆直流极谱图的体系，其交流实验几乎是做不出的。这个事实在分析工作中是非常有用的（见第9.7节）❶。

峰的位置也是我们所感兴趣的。上面导出的关系式表明，当频率增加时峰稍有移动。在低ω时，峰在 $E_{dc}=E_{1/2}$处，这正好与可逆体系在任意频率时的情况相同。当 ω 逐渐变大时，峰电势就逐渐偏离此值，直到达到由（9.4.20）式规定的极限位置。由于 α 和 β 通常相差不大，我们可以料到它移动的范围即$(RT/nF)\ln(\beta/\alpha)$非常小。换言之，倘若直流可逆性适用，交流极谱图的峰电势总是接近偶的形式电势。

i_{ac}相对于 $\dot{E}_{ac}$的相角作为动力学信息的来源是很重要的。这一点曾在第9.3节中提出过，并在方程式9.3.8中给以肯定。我们可以把这个公式改写成

$$\cot\phi = 1 + \frac{R_{ct}\omega^{1/2}}{\sigma} \qquad (9.4.22)$$

将（9.4.15）和（9.4.18）式代入，并重新整理，得到

$$\cot\phi = 1 + \frac{(2D_O^{\beta}D_R^{\alpha}\omega)^{1/2}}{k^0}\left[\frac{1}{e^{\beta a}(1+e^{-a})}\right] \qquad (9.4.23)$$

括起来的因子表明，$\cot\phi$与直流电势有关。a 无论正值还是负值过大，都使 $\cot\phi$ 近于1，因此，在极谱图峰附近必定是此参数的

---

❶ 与此论证所得印象相反，完全不可逆的情况要产生一个交流电流。此电流的产生是由于直流波的简单调制造成的[11,12]。由于该波的形状与k^0无关（第5.5节），所以交流峰高也与k^0无关。峰的位置在直流波的半波电势附近，因此，它对$E^{0'}$的实际偏离的多少与k^0的大小有关。

最大值。精确的位置通过微分很容易求出，并确定出在此点上 $e^{-a}=\beta/\alpha$，因而，

$$E_{dc}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\alpha}{\beta} \tag{9.4.24}$$

这个最大点几乎与所有的实验变量，例如 ΔE，C_O^*，以及最主要的 A 和 ω 均无关。$E_{1/2}$ 和最大 $\cot\phi$ 的电势的差值为求传递系数 α 提供了简便的方法。

图9.4.4是$TiCl_4$在草酸溶液中真实的$\cot\phi$数据[13]。电极反应是Ti(Ⅳ)到Ti(Ⅲ)的一电子还原。注意，最大$\cot\phi$的电势正如上面所指出的，是与频率无关的。

一旦 α 从$[\cot\phi]_{max}$的位置得知，并且通过其它测量知道了扩散

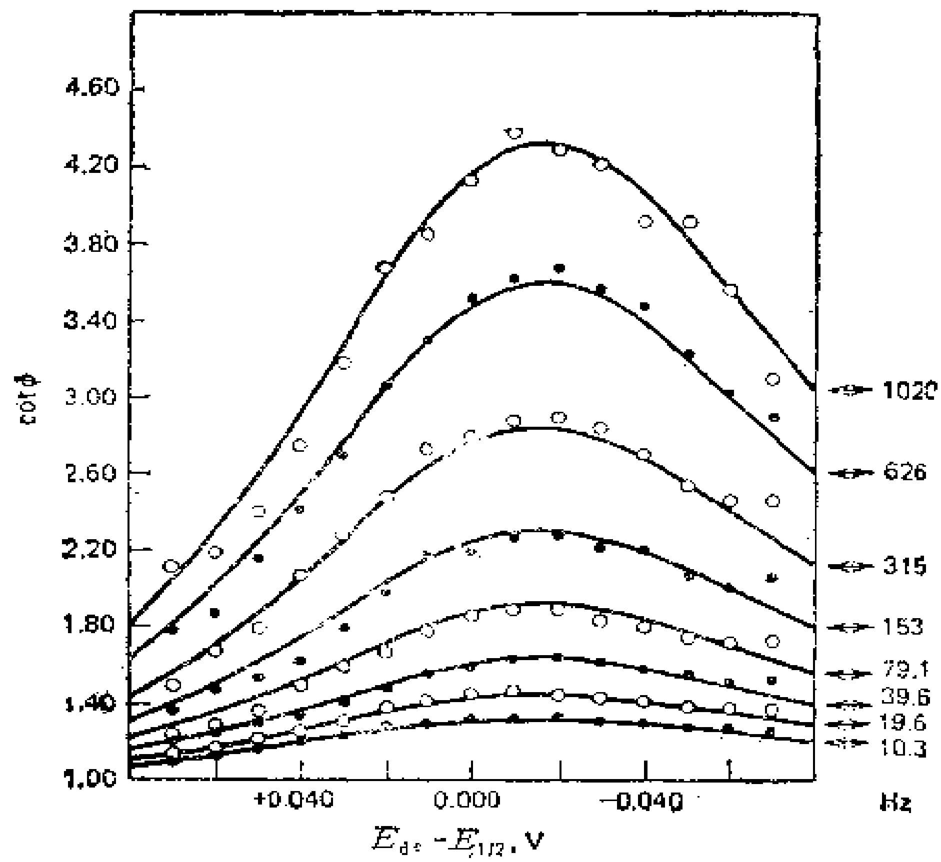


图 9.4.4　相角对E_{dc}的关系。体系是在0.200M $H_2C_2O_4$中的3.36mM $TiCl_4$。ΔE=5.00mV，T=25℃。点是根据实验作出的，曲线是实验参数用（9.4.23）式算出的。〔引自D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 35,610(1963).〕

系数以后，$\cot\phi$对$\omega^{1/2}$的图就能给出k^0。从对任意E_{dc}值都适用的(9.4.23)式是容易看出这一点的。实际上，这些图通常是根据给出线性关系式的简化形式的E_{dc}的特殊值作出的。

一种很方便的方法是选择$a=0$时，$E_{dc}=E_{1/2}$，我们得到

$$[\cot\phi]_{E_{1/2}}=1+\left(\frac{D_O^{\beta}D_R^{\alpha}}{2}\right)^{1/2}\frac{\omega^{1/2}}{k^0} \qquad (9.4.25)$$

如果可以取$D_O=D_R=D$，且$D_O^{\alpha}D_R^{\beta}=D$，那么，这个特殊图的斜率变得与$\alpha$无关。图9.4.5是一个例子，它是图9.4.4在$E_{dc}=E_{1/2}=-0.2990V$（相对SCE）的数据对$\omega^{1/2}$作的图。

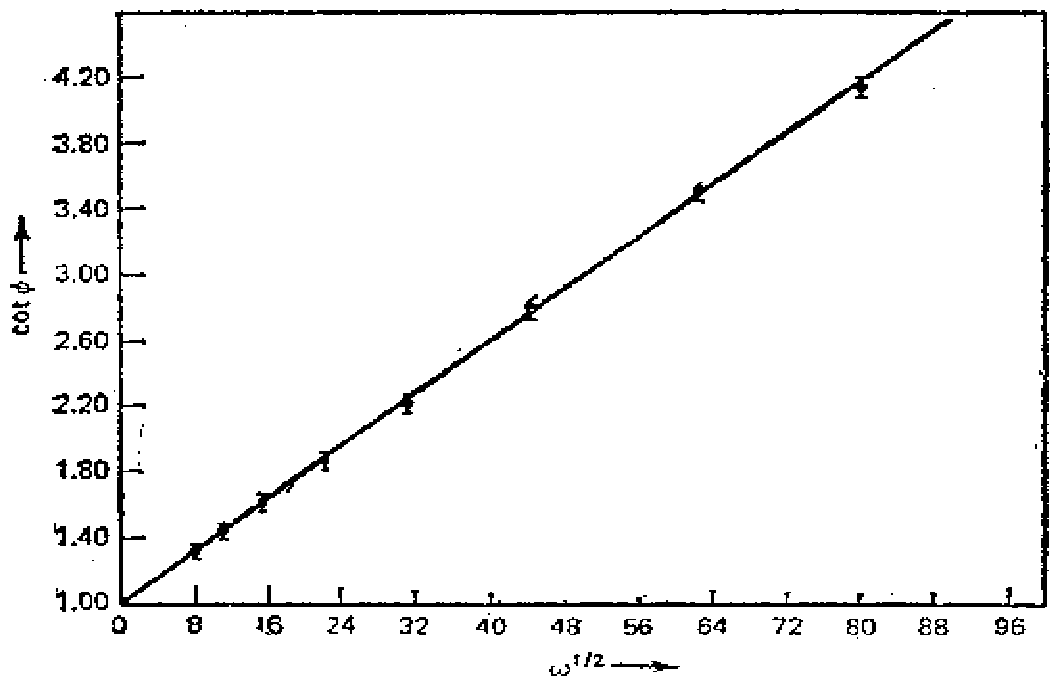


图 9.4.5　在0.200mM $H_2C_2O_4$中3.36mM $TiCl_4$的$\cot\phi$对$\omega^{1/2}$图 $E_{dc}=E_{1/2}=-0.290V$（相对SCE）。$\Delta E=5.00mV$，$T=25℃$。〔引自D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 35,610(1963).〕

对于$\cot\phi$极大处的电势，可以得到(9.4.23)式的另一种简化形式。代入$e^{-a}=\beta/\alpha$，我们得到

$$[\cot\phi]_{max}=1+\frac{(2D_O^{\beta}D_R^{\alpha})^{1/2}}{k^0\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{-\alpha}+\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\beta}\right]}\omega^{1/2} \quad (9.4.26)$$

扩散系数的乘积通常可以象上述那样简化，但是为了求出k^0，α仍然必须是已知的，因为是加括号的因子。

从交流极谱数据得到有关异相电荷传递动力学的定量信息，几乎总是出自cotϕ对电势和频率的行为，而不是来自极谱图的高度，形状或位置。对cotϕ有利的一个原因是许多实验变量不需要严格控制，或甚至不必要知道。这些变量之中有C_O^*，ΔE和A。不需已知A是一个重要的优点。然而，通过cotϕ计算动力学的最主要的原因是（9.4.23)到（9.4.26)式对于任何准可逆或不可逆体系都适用。我们是在直流可逆性适用的条件下导出它们的；然而，它们的成立并不拘泥这个条件。这一点的证明可在文献（3,5）中见到。这种不受条件限制的特性是它的一大优点，这就可以使实验者从必须达到的特殊极限条件下摆脱出来。

同上节一样，在这里的整个数学讨论中，我们假设为平板电极的半无限线性扩散。就可逆直流过程来说，DME上球体和汞滴成长的影响完全和第9.4.1节讨论的一样。通常，球体的影响可忽略，而汞滴成长可以用A作为时间的函数的显式来调整。如果直流可逆性不适用，则这些因素以复杂的方式影响交流响应[3,5,11]。有关详细内容读者可参考有关文献。

9.4.3 静止电极的线性扫描交流伏安法[14,15]

前两节一般性地论述了以连续阶跃的形式施加E_{dc}，以及在每次阶跃之间更新扩散层时所记录的交流伏安法。滴汞电极最能直接地应用这一技术，如果有一个能在阶跃之间搅动溶液的手段，使扩散层更新，那么也可以采用其它电极。然而，当我们想用静止电极时，例如金属或碳圆盘，或者悬汞滴，这种周期性更新的要求是很不方便的。因此人们宁愿施以斜波式的E_{dc}，只在每次扫描之间更新扩散层。在这一节里，我们将讨论，当E_{dc}以线性扫描来施加时，可逆和准可逆体系预期的交流伏安图谱，并且把它同上述实际上恒定的E_{dc}得到的结果加以比较。

所用的方法完全是前面用过的。假设与E_{dc}和$\dot{E}_{ac}$变化有关的

时间域相差很大，因此两部分实验的扩散概念可以不相关。只要扫描速度 v 与交流频率相比是不太大的话，这个假设就能成立[16]。更确切地说，$dE_{dc}/dt=v$ 必须大大地小于 $d\dot{E}_{ac}/dt$ 的幅值 $\Delta E\omega$。此时，我们可以把 E_{dc} 确定的平均表面浓度作为交流扰动的有效本体值看待，这和我们以前所讨论的一样。因此，电流的幅值和相角很容易根据阻抗的特性而得出。

(a) 可逆体系 让我们讨论一个完全的能斯特体系 $O+ne\rightleftharpoons R$，R最初是不存在的。线性扫描的起始电势比 $E^{0'}$ 正得多，扫描方向为负。假设为半无限线性扩散。平均表面浓度 $C_O(0,t)_m$ 和 $C_R(0,t)_m$ 完全是在没有叠加交流激励时，类似的线性扫描实验中所得到的，并且它们始终保持能斯特关系（9.4.2）。

导出方程式（5.4.26）的论证表明，它的应用是与电极反应的动力学特性或激励的波形无关的。对于现在这个用法，我们可以把它改写为

$$D_O^{1/2}C_O(0,t)_m+D_R^{1/2}C_R(0,t)_m=C_O^*D_O^{1/2} \quad (9.4.27)$$

（9.4.2）式的代入表明，平均表面浓度正如（9.4.3）和（9.4.4）式中给出的一样。换句话说，前面导出的关于阶跃激励的关系式在这里可看出，其应用与获得E_{dc}的方式无关❶。

这个结论非常重要，因为它意味着 9.4.1 节中提出的所有关系和定性的结论，对静止电极上可逆体系的线性扫描交流伏安法也都适用。

(b) 准可逆体系 准可逆的一个重要的特殊情况是电极动力学足够迅速，可以维持可逆的直流响应，但是，对交流扰动来说又迅速不到足以显示出忽略电荷传递电阻R_{ct}的程度。

如果直流过程是能斯特的，（9.4.2）和（9.4.27）式就成立，且平均表面浓度由（9.4.3）和（9.4.4）式给出，它们和第 9.4.2 节处理中所用的关系式是相同的。因此，对准可逆交流极谱图得到的所有方程式和定性的结论，也适用于相应的线性扫描交流伏安

❶ 方程式（9.4.27）的基础是半无限线性扩散，因此这个结论严格地说仅仅适用于平板电极。在HMDE上的工作会受到球形的影响[15]。

图谱。

当直流可逆性不存在时，线性扫描伏安法和交流极谱之间的精确平行关系就不再保持了。处理这种情况要比我们上面讨论的更为复杂，这是因为平均表面浓度受到整个扩散层浓度分布的影响，并且在某电势下所适用的表面值，通常与获得该电势所用的波形有关[14,15]。

因为线性扫描交流伏安法能在固体电极上进行精确而快速的动力学测量，所以它正在受到重视。这种方法可以用来描述很有兴趣的这些电极本身，或者还可以用来研究许多在DME上不能发生的电极反应，这些反应是在汞工作范围之外进行的电极过程，以及在DME上可能是不便于控制的环境中所进行的过程。

9.4.4 循环交流伏安法[14,15]

循环交流伏安法是线性扫描技术的简单延伸，也就是加入 E_{dc} 的反向扫描。这种技术是有吸引力的，因为它保持着两种有用的相互补充的方法的优点。常规的循环伏安法尤其可给出很多关于电极过程的定性概念方面的信息。然而，响应波形本身不好对参数定量计算。循环交流伏安法保留了常规循环测量的判断性的效果，但是它有改进了的响应函数，可以尽量精确地计算用普通交流方法得到的东西。这项技术仍处于发展阶段，但可以证明它是非常有用的。

循环交流伏安法的处理，遵循惯用的模式。交流和直流时标是独立可变的，且假定它们相差很多。此时，直流概念的处理是得到用它们来计算法拉第阻抗的平均表面浓度，该阻抗是由幅值和相角定义的交流响应。电极假设是静止的，而且在直流循环期间溶液认为是不动的。

(a) 可逆体系 完全的能斯特体系的循环交流伏安图谱，在上一节结果的基础上是容易预示的。平均表面浓度 $C_O(0,t)_m$ 和 $C_R(0,t)_m$ 无条件地符合（9.4.3）和（9.4.4）式，因此在任意电势下，正向和反向扫描时它们是相同的。因之，循环交流伏安图谱应显示出，交流电流幅值对 E_{dc} 的图形正反向是重叠的。我们可以料

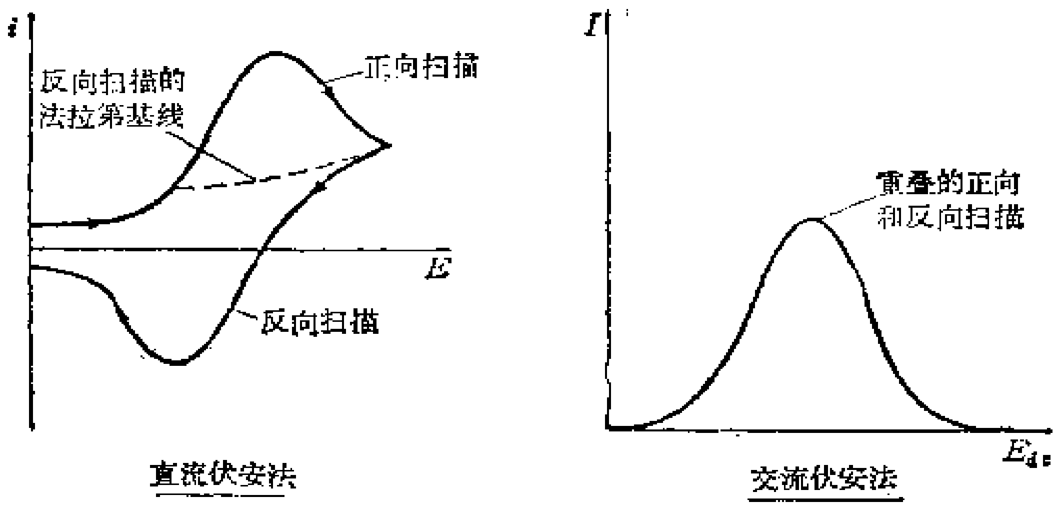


图 9.4.6 可逆体系的循环直流和循环交流伏安法的响应波形的比较

到为一峰状的伏安图谱，它完全符合从第 9.4.1 节所得到的有关平板电极上可逆体系普遍交流伏安响应的结论。

图 9.4.6 对比了纯粹的能斯特情况下，交流和直流方式的循环伏安法的响应。在直流实验中，动力学可逆性表现为峰分离接近 $60/n$ mV，与扫描速度无关。在交流实验中，表现为相同的正向和反向的峰电势，且峰的宽度为 $90/n$ mV，也与扫描速度无关。还原态的化学稳定性，在直流实验中体现在峰电流的比值 $|i_{p,r}/i_{p,f}|$ 为1。在电荷传递可逆情况下，表现为峰交流电流幅值的比值 $I_{p,r}/I_{p,f}$ 同样也是 1。交流实验的优点是，对于定量测量来说，反向响应有一个明显的基线，而在直流响应中，反向电流的基线是较难确定的。

（b）**准可逆体系** 讨论两种独立的准可逆性的情况仍旧是有益的。它们二者的交流响应表现出一个大的极化电阻，可是其中之一，直流过程显出是可逆的，而更为普遍的情况它是不可逆的。

当直流可逆性存在时，理论叙述简单明了，因为平均表面浓度仍然符合（9.4.3）和（9.4.4）式，而与达到确定的直流电势的方式无关。这样，正向和反向的图形仍然准确地重叠。峰的形状和它

的位置服从详细讨论过动力学情况的9.4.2节所导出的关系式。

如果直流可逆性不成立，情况就变得十分复杂。在给定的直流电势下，平均表面浓度趋于与电势达到的途径有关。通常，在任意E_{dc}下，正向和反向扫描的表面浓度不同，因此，我们可以预料，伏安图谱中它们相应的轨迹也不同。直流循环伏安图谱中，电子传递愈迟缓，造成正向和反向峰分离愈大，这是由于推动电荷传递需要较大的活化超电势所致。

峰分离也表明了这样一个事实，即在两个扫描方向的不同电势范围内，表面浓度由近似纯O转变到实际上为纯R。由于交流伏安图谱显示的响应只发生在这样一个转变的电势范围内，我们可以料到，循环交流伏安图谱会出现与正向和反向直流伏安峰十分一致的分离的峰。标准电势$E^{0'}$将位于两个峰之间，图9.4.7中表示出了某些图形。

显然，存在一个两个方向扫描给出相同响应的相交电势E_{co}，这个电势可以严格地表示为

$$E_{co}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (9.4.28)$$

它与直流极化的细节无关[14]。该电势可以作为求α的一个方便的数据资料。在E_{co}处交流响应的幅值和相角完全与直流过程无关。在这方面，E_{co}是一个独特的电势，它是通过$\cot\phi$对$\omega^{1/2}$的图求k^0最方便的一个点，人们也可以从交流伏安图谱中正向和反向峰值的间隔来得到k^0[14,15]。

图9.4.8是在含0.1M高氯酸四乙铵的丙酮中乙酰丙酮铁的实际循环交流伏安图谱。由于该体系对直流过程很接近可逆，所以，峰分离非常小，且很容易检测。对定量研究来说，这种方便的波形也是很有用的。

(c) 均相化学耦联 常规循环伏安法的最大效用在于能识别涉及到化学耦联的电极反应，此法的交流方式在这类问题中也是有用的。比值$I_{p,r}/I_{p,f}$能最灵敏地指示产物的稳定性，这恰如直流伏安法的比值$|i_{p,r}/i_{p,f}|$一样。然而，交流比值容易精确测量，它非

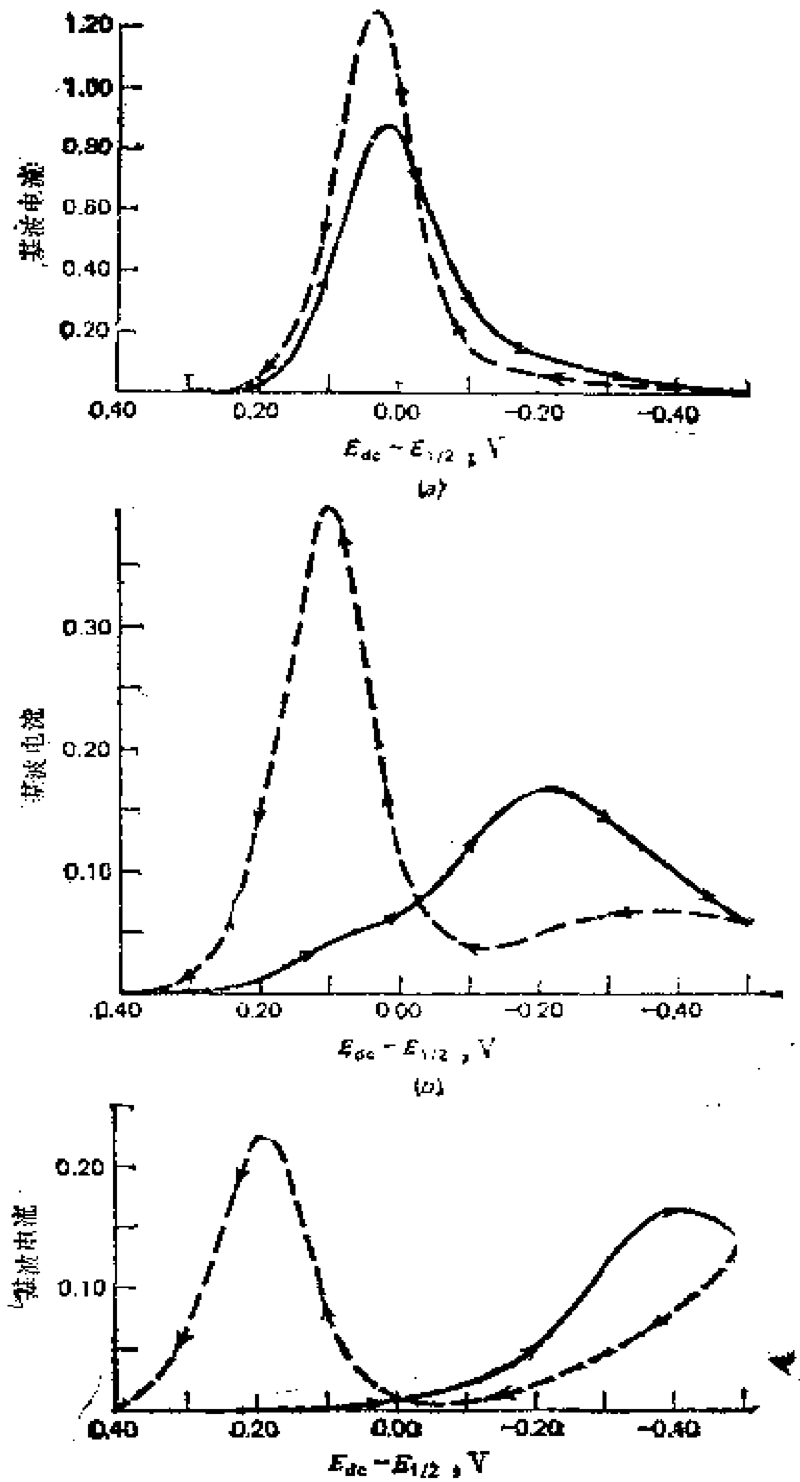


图 9.4.7 有非能斯特直流行为体系的预测循环交流伏安图谱 (a) $k^0=4.4\times10^{-3}$cm/sec。(b) 4.4×10^{-4}cm/sec。(c) 4.4×10^{-5}cm/sec。而 $\omega/2\pi=400$Hz, $n=1$, $T=298$K, $A=0.30\text{cm}^2$, $C_O^*=1.00$mM, $D_O=D_R=1.00\times10^{-5}\text{cm}^2$/sec, $v=50$mV/sec, $\Delta E=5.00$mV, 和 $\alpha=0.5$ 交流幅值是作为标准函数 $RTI/n^2F^2A(2\omega D_O)^{1/2}C_P^*\Delta E$ 给出的。〔引自A. M. Bond et al., *Anal. Chem.*, 48, 872(1976).〕

常有助于定量计算均相速度常数。

图 9.4.9 表示涉及两个相关联的偶的耦联情况的实际结果[17]。所研究的物质是络合物$Mo(CO)_2(DPE)_2$，其中DPE 是二苯膦基乙烷。这些络合物是以顺式和逆式存在的，它们在不同电势下被氧化。此外，氧化的顺式（cis^+）均相地转化为氧化的逆式（$trans^+$）。也就是，

$$trans - e \rightleftharpoons trans^+ \tag{9.4.29}$$

$$cis - e \rightleftharpoons cis^+ \tag{9.4.30}$$

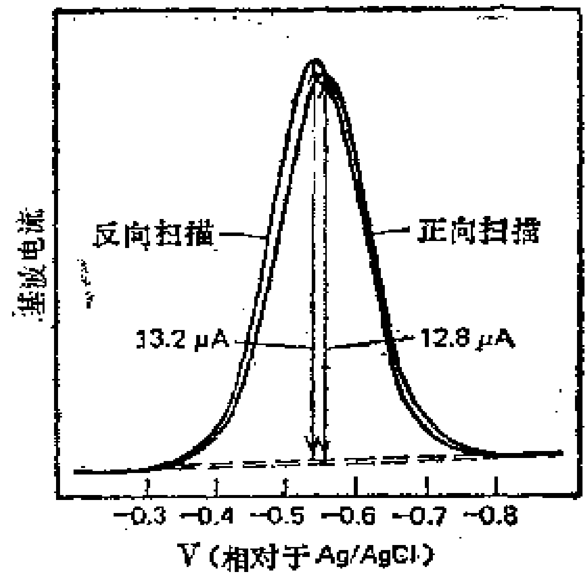


图 9.4.8 1.0mM三（乙酰丙酮）Fe(Ⅲ)在含0.1M高氯酸四乙铵的丙酮中的循环交流伏安图谱。工作电极是一铂圆盘。$T=25$℃，$\Delta E=5$mV，$v=100$mV/sec，$\omega/2\pi=400$Hz。〔引自*Anal. Chem.*, 48, 872(1976).〕

$$cis^+ \xrightarrow{k} trans^+ \tag{9.4.31}$$

图9.4.9的伏安图谱是在最初只含有cis-$Mo(CO)_2(DPE)_2$的溶液中得到的。详细研究这些曲线表明，直流伏安图谱的识别效用在交流图形中也存在。实际上，从交流曲线上更明显看出，cis^+在实验过程并不完全蜕变。

9.5 溶液电阻和双层电容的影响

第9.2节我们集中讨论法拉第阻抗的组分R_s和C_s，并且假设它们可以很容易从总阻抗直接测量中求出，总阻抗也包括溶液电阻R_Ω和双层电容C_d。这一节，我们将讨论从这些干扰中分出法拉第阻抗的方法。

在给定频率下，电解池的等效电路已详述于图9.1.10中，然而我们将其阻抗作为电阻值R_B和电容值C_B串联的方式来测量。对于

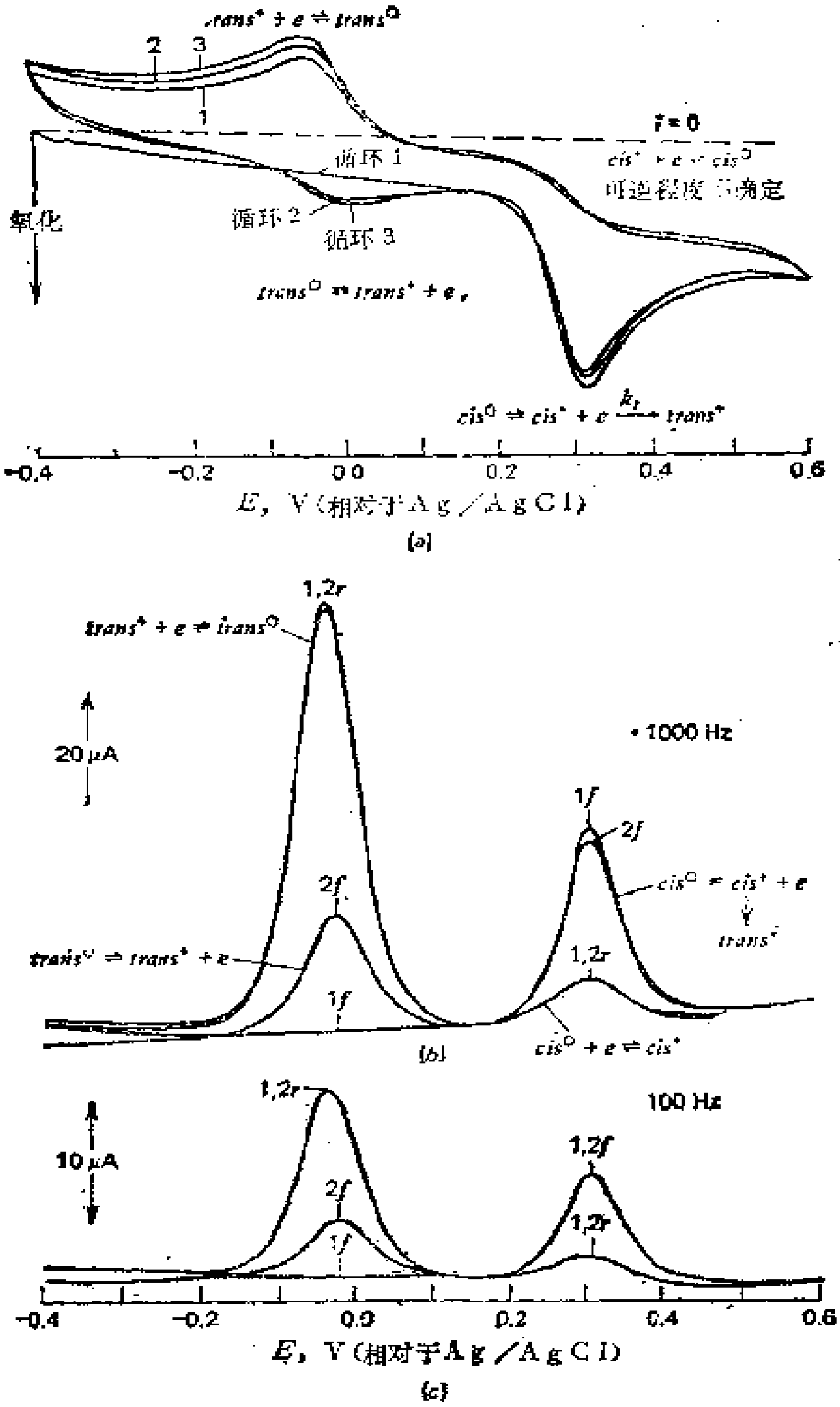


图 9.4.9 (*a*) *cis*-$Mo(CO)_2(DPE)_2$ 在含0.1*M*高氯酸盐的丙酮中的循环直流伏安图谱。溶液由含钼的物质所饱和。$v=100$mV/sec。(*b*, *c*) 同一铂丝电极上的循环交流伏安图谱。$v=100$mV/sec. $\Delta E=5$mV。注：*nf*，正向第*n*次扫描，*nr*，反向第*n*次扫描。阳极电流向下画。〔引自 A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 50, 285(1974).〕

每一个E_{dc}和ω的组合都有一组这样的值。如果在不存在电活性物质时作一组平行实验，由于此时法拉第路径不起作用，故可直接测出R_{Ω}和C_d。于是，问题就变成了用图解或解析的方法从R_B和C_B值中减去R_{Ω}和C_d，而R_B和C_B值是对于整个电解池在相应的频率和直流电势下得到的。如果电活性物质不引起R_{Ω}和C_d的改变，这种技术是令人满意的。

第二种方法是研究总阻抗$\mathbf{Z}=R_B-j/\omega C_B$随频率的变化。根据这个变化可以直接求出$R_{\Omega}$，$C_d$，$R_s$和$C_s$。这种方法不需要在没有电活性物质时进行单独测量，也不必假设电反应物对非法拉第阻抗没有影响。然而，只有当对等效电路正确的理解时，才能可靠地求出各个参数。

9.5.1 图解法

兰德尔斯和德拉海(Delahay)曾使用过以阻抗和导纳矢量为基础的图解校正法[1,8,18]。这种方法在给出一个运算的思维图象方面是有用的，而运算本身更为方便的是用数值法进行。我们参照图9.5.1的格式分三个步骤来讨论。

(a) 由于R_{Ω}在等效电解池中是串联元件，它可以直接从R_B中减去。这样，新的阻抗矢量Z'_B表示剩余的C_d，R_s和C_s的组合。

(b) 因为余下的元件是并联的，把它们作为导纳

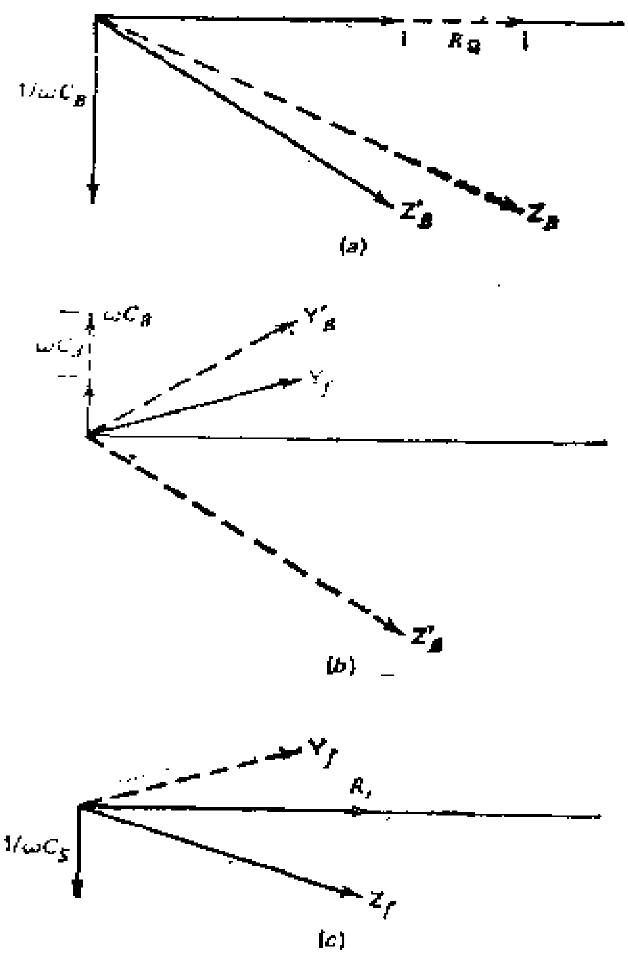


图 9.5.1 由R_B和C_B求出R_S和C_S。步骤(a)到(c)的讨论见正文

来处理很方便。导纳矢量 $\mathbf{Y}'_B$ 由角度 $-\phi'_B$ 和长度 $1/|Z'_B|$ 构成。于是，双层电容的导纳，ωC_d 就可以被减去，剩下的矢量为法拉第导纳$\mathbf{Y}_f$。

（c）法拉第导纳转换为相应的阻抗矢量Z_f，然后它再分解为组分R_s和$1/\omega C_s$。

9.5.2 解　析　法

R_Ω 和 C_d 影响的校正也可以通过复数代数电路分析的简单方法完成。这种技术实际上是我们刚刚讨论过的图解法的解析方式。达马斯金（Damaskin）叙述了一个相当简单的方法[19]，它是基于等效串联和并联RC网络之间的转换。

假设有一个图9.5.2 *a* 所示的串联RC电路，我们希望得到有着相同阻抗矢量的唯一并联电路（图9.5.2 *b*）。对于并联网路，我们写出

$$\frac{1}{\mathbf{Z}}=\frac{1}{R_p}+j\omega C_p \tag{9.5.1}$$

而对于串联组合，

$$\frac{1}{\mathbf{Z}}=\frac{\omega C}{\omega RC-j}=\frac{\omega C(\omega RC+j)}{(\omega RC)^2+1} \tag{9.5.2}$$

此式可以通过定义$W\equiv(\omega RC)^2$来加以简化：

$$\frac{1}{\mathbf{Z}}=\frac{W/R}{W+1}+\frac{j\omega C}{W+1} \tag{9.5.3}$$

把（9.5.1）和（9.5.3）式中实数部分和虚数部分恒等起来，我们就得到有用的转换公式：

$$R_p=R\left(\frac{W+1}{W}\right)\quad C_p=\frac{C}{W+1} \tag{9.5.4}$$

反过来，假定有一个并联电路（图9.5.2 *b*），而我们想要的是它的串联等效电路（图9.5.2 *a*）。转换公式结果是

$$R=\frac{R_p}{W_p+1}\quad C=\left(\frac{W_p+1}{W_p}\right)C_p \tag{9.5.5}$$

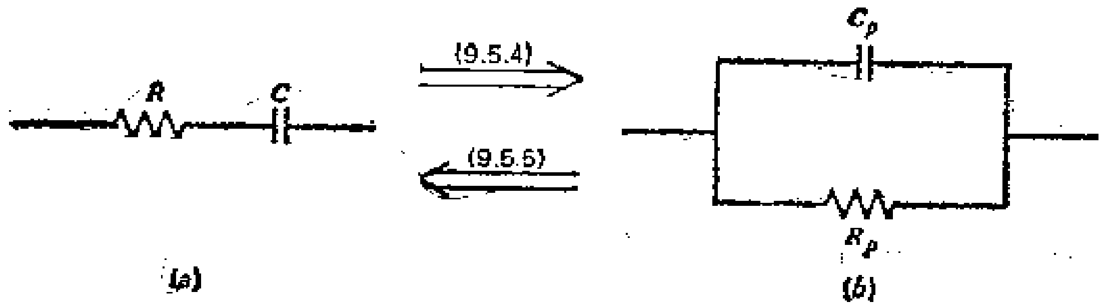


图 9.5.2 串联和并联等效电路的相互转换

式中$W_p=(\omega R_pC_p)^2$。公式的推导留在习题9.2中。

有了（9.5.4）和（9.5.5）式，我们将面临把所测出的电化学阻抗参数R_B和C_B转换成法拉第参数R_s和C_s的问题。解决的方案在图9.5.3中指出。每一步骤的运算与图解办法的相应步骤相当。

（a）由于R_Ω是一串联元件，可以直接从R_B中减去。所剩下的串联组合只包括法拉第参数和双层电容。

$$R'_B=R_B-R_\Omega \tag{9.5.6}$$

（b）将这个组合转换成R_p和C_p的并联组合；于是

$$R_p=R'_B\left(\frac{1+W}{W}\right)\quad C_p=\frac{C_B}{1+W} \tag{9.5.7}$$

式中$W=(\omega R'_BC_B)^2$。电容元件C_p表示C_d和一个法拉第并联电容C'_p的并联组合。我们可以从C_p中减去C_d，从而仅仅得到法拉第组元

$$C'_p=C_p-C_d \tag{9.5.8}$$

（c）现在我们有了表示为并联等效的纯法拉第阻抗，用（9.5.5）式很容易改写成通常的串联组合：

$$R_s=\frac{R_p}{1+W_p}\quad C_s=\frac{C'_p(1+W_p)}{W_p} \tag{9.5.9}$$

式中$W_p=(\omega R_pC'_p)^2$。

9.5.3 总阻抗的变化[4,10]

斯吕特尔（Sluyters）和他的同事发展了另一种基于电工技术的方法[4]，它论及了总阻抗在复数平面上的变化。现在在此予以

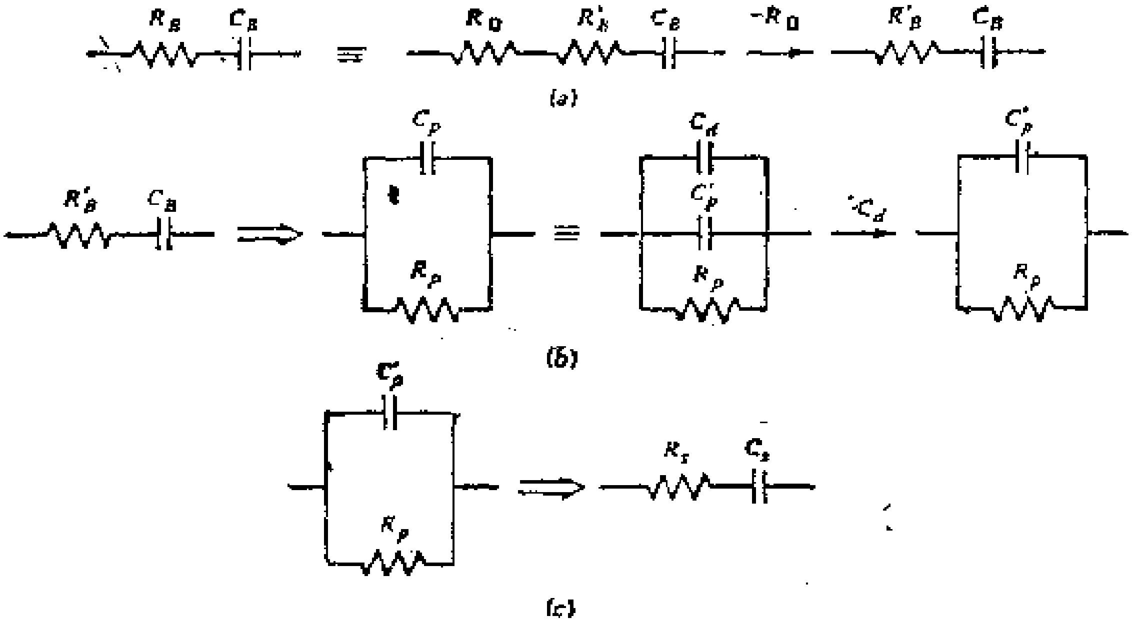


图 9.5.3 用解析法从R_B和C_B求出R_s和 C_s。步骤 (a) 到 (c) 的解释见正文

介绍。

测出的电解池总阻抗$\boldsymbol{Z}$被表示为R_B和C_B的串联组合。这两个组元规定了$\boldsymbol{Z}$的实数和虚数部分，即$Z_{Re}=R_B$和$Z_{Im}=1/\omega C_B$。电化学体系理论上可描述成图9.1.10那样的较复杂的等效电路。它的阻抗很容易根据9.1.2节的方法写出，其实数部分必定等于测出的Z_{Re}，即

$$Z_{Re}=R_B=R_\Omega+\frac{R_s}{A^2+B^2} \tag{9.5.10}$$

式中$A=(C_d/C_s)+1$，$B=\omega R_sC_d$。同样，

$$Z_{Im}=\frac{1}{\omega C_B}=\frac{B^2/\omega C_d+A/\omega C_s}{A^2+B^2} \tag{9.5.11}$$

用 (9.2.25) 和 (9.2.26) 式代替R_s和C_s，得到

$$Z_{Re}=R_\Omega+\frac{R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2}+1)^2+\omega^2C_d^2(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2} \tag{9.5.12}$$

$$Z_{\mathrm{Im}}=\frac{\omega C_d(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2+\sigma\omega^{-1/2}(\omega^{1/2}C_d\sigma+1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2}+1)^2+\omega^2C_d^2(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2}$$

(9.5.13)

用不同ω的Z_{Im}对Z_{Re}作图，可以得到有关化学的数据。为了简单起见，让我们来讨论高ω和低ω时极限行为。

(a) 低频极限 当$\omega\to 0$时，函数(9.5.12)和(9.5.13)达到极限形式：

$$Z_{\mathrm{Re}}=R_\Omega+R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2} \tag{9.5.14}$$

$$Z_{\mathrm{Im}}=\sigma\omega^{-1/2}+2\sigma^2C_d \tag{9.5.15}$$

两式中消去ω，得到

$$Z_{\mathrm{Im}}=Z_{\mathrm{Re}}-R_\Omega-R_{ct}+2\sigma^2C_d \tag{9.5.16}$$

因此，Z_{Im}对Z_{Re}作图呈直线，且斜率为1，如图9.5.4所示。外推直线与实轴相交于$R_\Omega+R_{ct}-2\sigma^2C_d$。从(9.5.14)和(9.5.15)式可以看出，在这个方法中，频率响应仅仅来自沃伯格阻抗项，因而Z_{Re}和Z_{Im}线性相关是扩散控制电极过程的特征。当频率提高时，电荷传递电阻R_{ct}和双层电容就变成较重要的组分，我们可以料到要偏离(9.5.16)式。

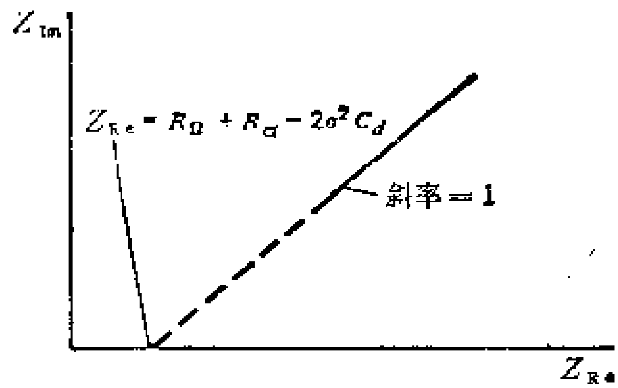


图 9.5.4 低频时的阻抗平面图

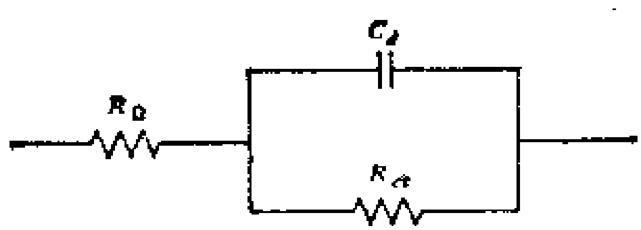


图 9.5.5 沃伯格阻抗不重要的体系的等效电路

(b) 高频极限 当频率很高时，沃伯格阻抗相对R_{ct}就变得不重要了，等效电路集中成图9.5.5的形式。阻抗为

$$Z=R_\Omega-j\left(\frac{R_{ct}}{R_{ct}C_d\omega-j}\right) \tag{9.5.17}$$

其分量为

$$Z_{Re}=R_\Omega+\frac{R_{ct}}{1+\omega^2C_d^2R_{ct}^2} \tag{9.5.18}$$

$$Z_{Im}=\frac{\omega C_dR_{ct}^2}{1+\omega^2C_d^2R_{ct}^2} \tag{9.5.19}$$

从这对方程式消去ω，得到

$$\left(Z_{Re}-R_\Omega-\frac{R_{ct}}{2}\right)^2+Z_{Im}^2=\left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 \tag{9.5.20}$$

因此，Z_{Im}对Z_{Re}应给出一圆形图，其圆心在$Z_{Re}=R_\Omega+R_{ct}/2$和$Z_{Im}=0$处，半径为$R_{ct}/2$。图9.5.6描述了这一结果。

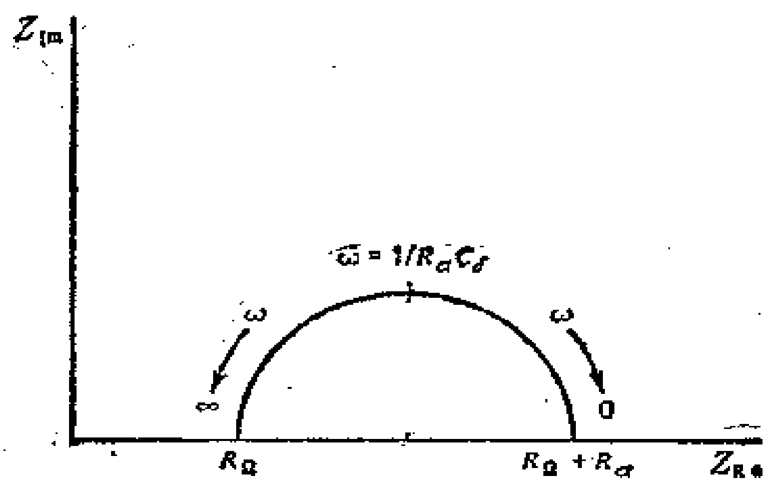


图 9.5.6 等效电路的阻抗平面图

图的一般特点是容易被直观地理解的。图 9.5.5 电路中阻抗的虚数部分只由C_d产生。高频时因为它不表现出阻抗，故其贡献降为零。所有电流都是充电电流，而仅有的阻抗是欧姆电阻。当频率下降时，C_d的有限阻抗使其本身成为重要的Z_{Im}。在很低的频率下，电容C_d呈现出高的阻抗，因此，电流大部分流过R_{ct}和R_Ω。于是，

虚数阻抗部分又一次下降。通常，我们将可以看到在这个低频条件下要偏离此图，这是因为沃伯格阻抗变得重要的缘故。

(c) 真实体系的应用 图9.5.7所表示的一个复数平面的实际阻抗图将综合两种极限情况的特点。然而，对于任一给定体系，两个区域可能并不好确定。要确定的特点是电荷传递电阻 R_{ct} 以及它与受 σ 控制的沃伯格阻抗的关系。如果化学体系动力学很迟缓，它将表现出一个大的 R_{ct}，且可以显示的只是一个很有限的频率范围，在这个频率范围内物质传递是重要因素。图 9.5.8 a 表示的就是这种情况。另一个极端，R_{ct} 与欧姆电阻和近于整个 σ 存在的范围内沃伯格阻抗相比，它可能非常小。此时，体系在动力学上是如此容易进行，以致于物质传递总在起作用，半圆区不十分明确。这个例子示于图9.5.8 b 中。

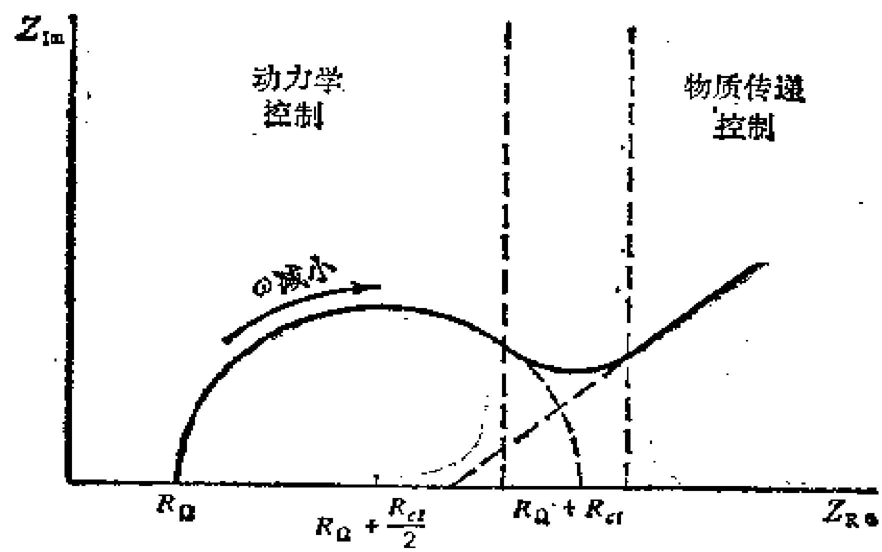
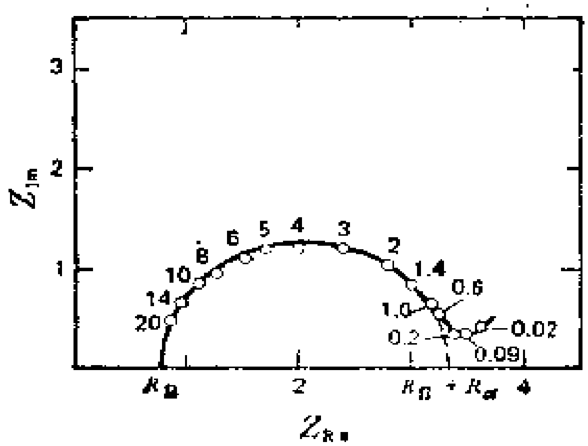


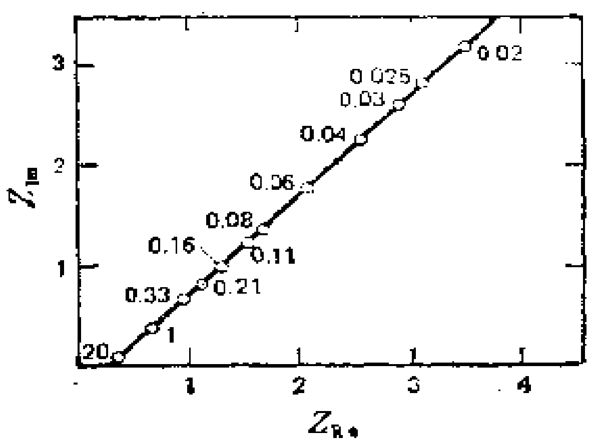
图 9.5.7 电化学体系的阻抗图。物质传递和动力学控制区域分别在低频和高频时出现

9.5.4 相匹配的电解池

在交流极谱测量中，常常可以使用一种双电池结构，其中一个电解池中含有所研究的电活性物质，而另一个电解池仅仅含有支持电解质。如果 DME 同步且 m 值匹配，如果这两个电解池控制在同



(a)



(b)

图 9.5.8 实际化学体系的阻抗平面图。点上的数字是以千赫表示的频率。(a) 电极反应为 $Zn^{2+}+2e \rightleftharpoons Zn\ (Hg)$。$C^*_{Zn^{2+}}=C^*_{Zn(Hg)}=8\times10^{-3}M$。电解液是1 M $NaClO_4+10^{-3}M\ HClO_4$。(b) 在 1M $HClO_4$中，电极反应为 $Hg_2^{2+}+2e \rightleftharpoons Hg$。$C_{Hg_2^{2+}}=2\times10^{-3}M$。〔引自 J. H. Sluyters and J. J. C. Oomen, *Rec. Trav. Chim.*, 79,1101(1960)〕

一电势，那么它们的电流差表示的恰好就是每一点时间上所感兴趣的法拉第电流❶。通过电子学手段，这个电流差很容易直接记录下来，因此，这种技术实质上是一个实时补偿充电电流的方法。它在电活性物质有着足够高浓度的动力学研究中是最有用的，此时法拉第电流相当大。当然，在此方案中的根本假设是所研究的电活性物质不改变界面电容。

9.5.5 法拉第阻抗方法测量k^0的限制[1-6]

上述几节着重于阻抗数据解释中的限制，它们自然地导致这样一个想法，即k^0必须落在一定的范围中，才能用阻抗方法可靠地进行测量。我们可以半定量地定出这个范围。

(a) 上限 参数R_{ct}必须对R_s起主要的作用，因此$R_{ct}\gtrsim\sigma/\omega^{1/2}$。通过(9.3.2)，(9.3.6) 和 (3.5.7) 式的代入并假设$D_O=D_R$和$C_O^*=C_R^*$，我们得

❶ 应当注意，要求两个电极处于相同电势意味着溶液电阻或是被忽略或是几乎完全被补偿。在交流测量中，未补偿电阻也会造成法拉第和非法拉第电流的相移。因此，如果溶液电阻很可观，电流差甚至可能不完全是法拉第的[20]。

到$k^0 \lesssim (D\omega/2)^{1/2}$的条件。$\omega$的最高实用值大约是$2\times10^{-3}sec^{-1}$，并且当$D\sim10^{-5}cm^2/sec$时，得到$k^0\lesssim1cm/sec$❶。此外，要求$C_l\gtrsim C_d$和$R_l\gtrsim R_\Omega$。

(b) 下限 对于很大的R_{ct}，沃伯格阻抗可以忽略，并且可以应用图9.5.5的等效电路。这里的问题是R_{ct}不能大到使所有的电流都流过C_d，即$R_{ct}\lesssim1/C_d\omega$或$k^0\gtrsim RTC_d\omega/n^2F^2C^*A$。如果我们选择最适宜的条件$C^*=10^{-2}M$和$\omega=2\pi\times10Hz$，且$T=298°K$，$C_d/A=20\mu F/cm^2$，$n=1$，可以得到$k^0\gtrsim2\times10^{-5}cm/sec$。

9.6 高次谐波(3,5,7)

至此，我们已得出用讯号$\dot{E}_{ac}=\Delta E\sin\omega t$对电化学体系的激励产生同频率的正弦电流响应。这个结果的依据应用的仅仅是线性化的电流-电势关系这一事实。台劳展开式中剩余的项都去掉了。如果包括这些剩余的项，会发现电流响应不是纯正弦的，而代之以ω，2ω，3ω，……加在一起的正弦讯号的全部系列。2ω的电流分量是二次谐波响应，而3ω是三次谐波等等❷。这些高次的谐波起因于$i-E$关系的弯曲。

使用调谐放大器或锁相放大器的电路，每一个谐波都能单独检测。最常见的装置是如图9.6.1那样来实现的交流伏安法的方案。电解池完全象交流伏安法一样被激励，但锁相放大器调谐到2ω，检测出的只是它的电流贡献。得到的结果是$I(2\omega)$相对E_{dc}的图形。

高次谐波响应的精确处理是简单的，但有些冗长，因此我们把它留到专门的文献中。现在，我们来探讨一种直观的方法，以揭示二次谐波交流伏安法的许多独特的性质。为了简化，我们只讨论R始初不存在的可逆体系。

平均表面浓度$C_O(0,t)_m$和$C_R(0,t)_m$由E_{dc}值确定，并由(9.4.3)

❶ 在对质子惰性的溶液中芳香物质还原和氧化成阴离子和阳离子自由基，通常是已知的最快速的异相电荷传递反应。k^0值可以超过1cm/sec。用阻抗方法的最近测量参看文献21和22。

❷ 这个术语与电工中所用的不同，在电工中ω的讯号是基波，而2ω是一次谐波。我们保持常用的电化学用法。

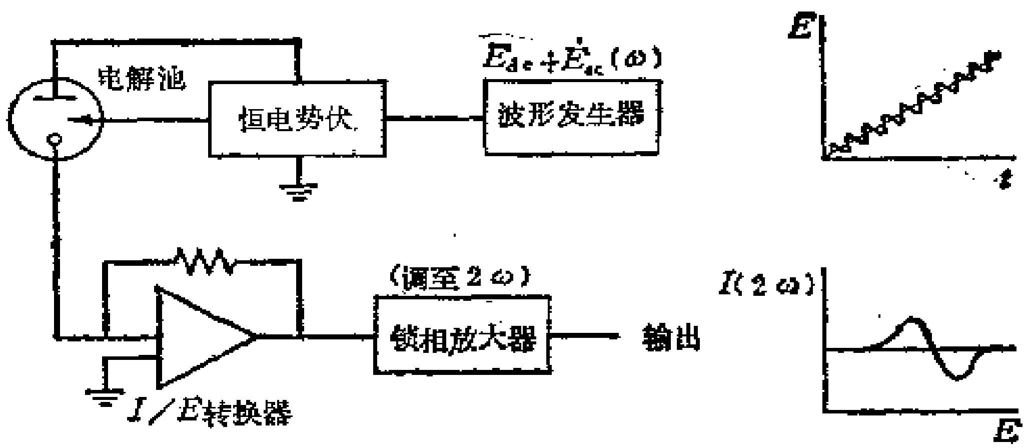


图 9.6.1　记录二次谐波交流伏安图的装置方框图

和（9.4.4）式给出。图9.6.2是$C_R(0,t)_m$的图解表示。控制交流响应的是$\dot{E}_{ac}$造成的表面浓度在平均值的周围较小的波动。基波（或一次谐波）分量基本上由斜率为$\partial C_O(0,t)_m/\partial E$和$\partial C_R(0,t)_m/\partial E$的变化的线性组元控制。高次谐波反映曲率，因此，它们对二阶和较高阶导数是敏感的。理解了这一点，我们就能预断二阶谐波响应的一般形状。

讨论图9.6.2中的电势E_1，E_3和E_5。因为它们具有在$C_O(0,t)_m$和$C_R(0,t)_m$时曲率为零的共同特点，因此没有二阶谐波电流。当然，E_1和E_5处于也没有基波响应的极值，而E_3处于拐点$E=E_{1/2}$，这一点基波响应最大。电势E_2和E_4位于曲率最大的点，因此它们应

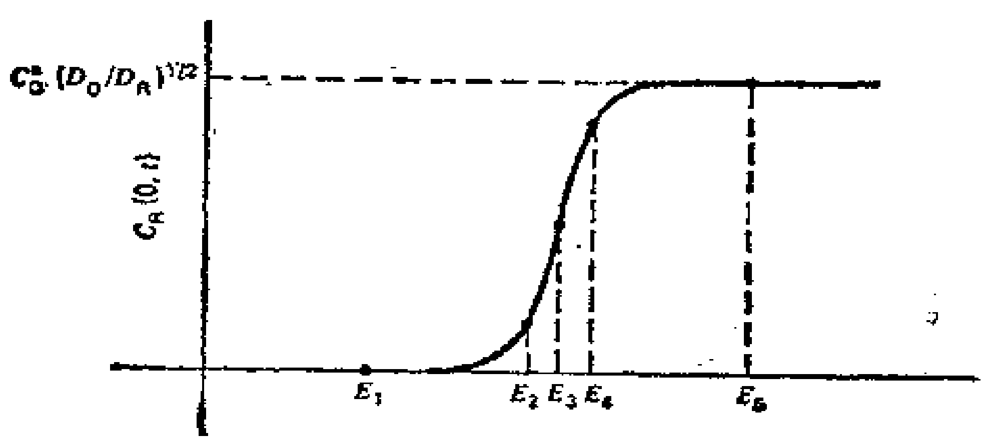


图 9.6.2　物质R的表面浓度与电极电势的关系

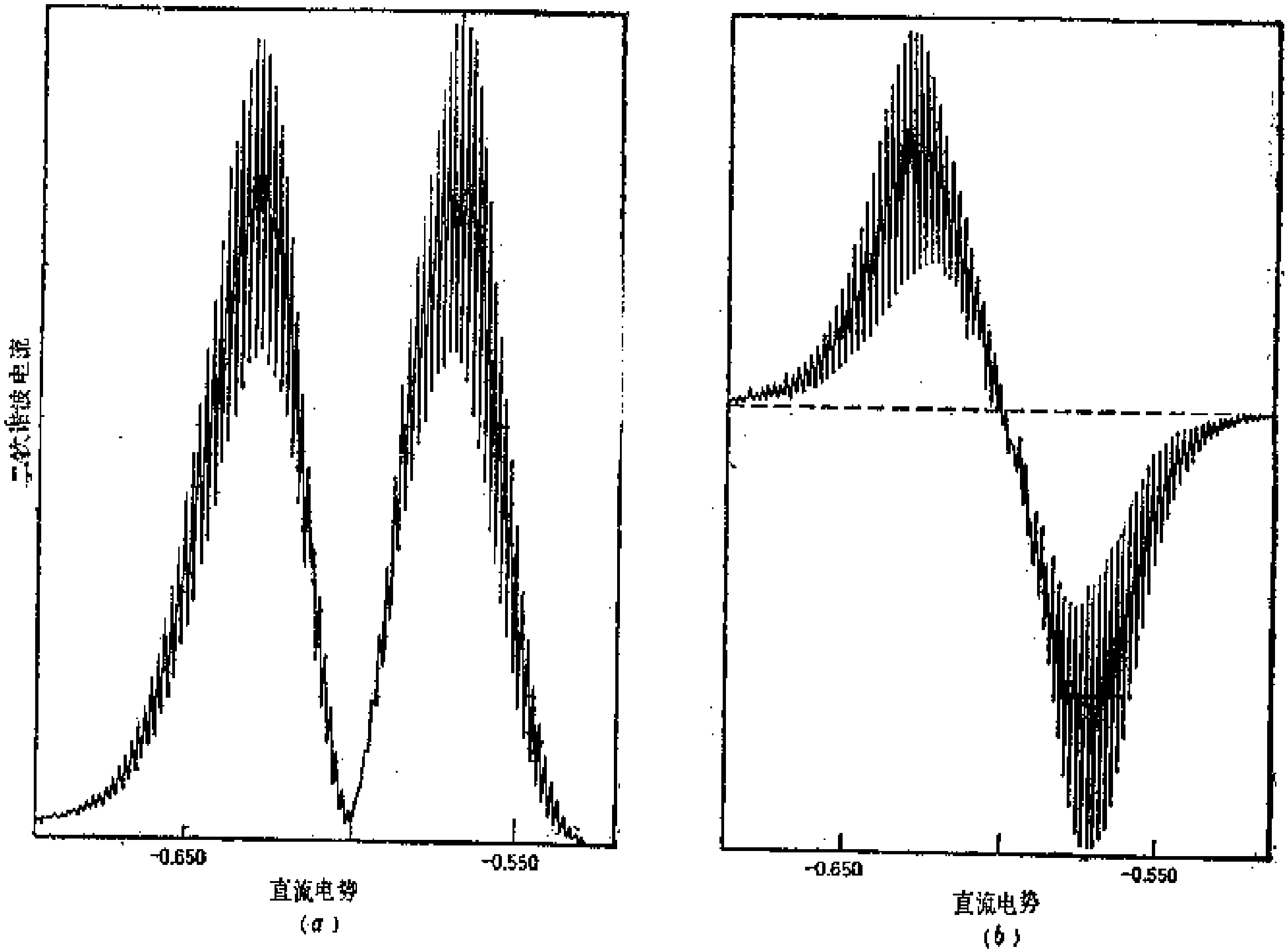


图 9.6.3 在1.0M Na_2SO_4中3mM Cd^{2+}的二次谐波交流极谱图。$\omega/2\pi=80$Hz，$\Delta E=5$mV
(a)总的交流幅值对E_{dc}(相对SCE)图。(b) 表示相对E_{ac}为0°时交流幅值的选相极谱图
〔引自D.E.Smith, *Anal.Chem.*, 35,1811(1963).〕

是二次谐波峰电流的电势。如果我们只检测幅值 $I(2\omega)$，那么就会得到一个象图9.6.3 *a* 那样的双峰伏安图谱。

但我们应当注意，E_2的曲率与E_4的曲率是相反的。这种区别表明当E_{dc}通过在$E_{1/2}$处的零点时，二次谐波分量造成180°的相移。因此，在一个固定相角的$I(2\omega)$ 的相敏检测会在 $E_{1/2}$ 处改变符号。图9.6.3 *b* 就是一个例子。

这个问题的精确解是

$$i(2\omega)=\frac{n^3F^3AC_O^*(2\omega D_O)^{1/2}\Delta E^2\sinh(a/2)}{16R^2T^2\cosh^3(a/2)}\times\sin\left(2\omega t-\frac{\pi}{4}\right)\qquad(9.6.1)$$

式中 a 是在（9.4.7）式中定义的。这个方程式体现出与C_O^*，$\omega^{1/2}$和$D_O^{1/2}$的正比关系，这正是我们对扩散控制过程所料到的。45°的相角有相同的原点。然而应注意，$i(2\omega)$与ΔE^2成正比。这种关系表明，对于较大幅度的扰动，非线性的影响是较重要的。25° 下两个峰电势的位置是 $E_{dc}=E_{1/2}\pm 34/n\text{mV}$。

二次谐波技术在分析应用及动力学参数的定量计算方面是有用的[3,5,7,23]。在这两个领域中的应用要比基频下测量更引人注意，因为双层电容是一个颇为线性的组元，提供很小的二次谐波电流。高于二次的谐波曾简短地进行过探讨，但没有怎么被应用。

9.7 用交流伏安法进行化学分析

无论基波还是二次谐波交流伏安法作为分析技术都是很有吸引力的，因为它们有很高的灵敏度。对于极谱型式的检测极限可以达到$10^{-7}M$ 的数量级。这样的性能之所以可能达到，是因为这两种方法都具有抑制电容电流的手段[5,7]。

在基频模式中，使用相敏检波以测量与励激讯号 $\dot{E}_{ac}$ 同相的电流分量。我们在第9.3节中曾指出，这个电流一般有着法拉第成分，图9.7.1通过图解增强了这一想法。相反，充电电流理想的是与$\dot{E}_{ac}$相位相差90°，因为它流过一个纯的电容元件，所以它没有与$\dot{E}_{ac}$同相

的投影。这样，我们得到的同相电流是纯法拉第电流。可是，90°的电流（正交电流）含有另一个法拉第分量外加非法拉第成分。通过用同相的电流作为分析讯号，我们有效地排除了电容的干扰。

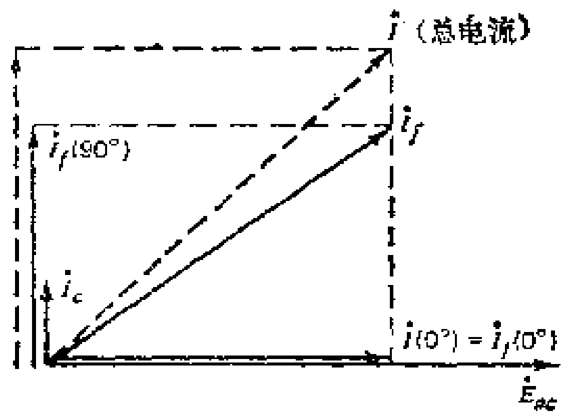


图 9.7.1 表示法拉第（$\dot{I}_f$）和电容（$\dot{I}_c$）分量与总电流（$\dot{I}$）关系的相量图。注意$\dot{I}_f$沿$\dot{E}_{ac}$有一分量，而$\dot{I}_c$没有

这个方案的局限性一部分是由于未补偿电阻R_Ω的作用。因为充电电流是流过串联的R_Ω和C_d，所以，这一电流就不是恰好导前$\dot{E}_{ac}$90°，而是某个较小的角度。于是，与$\dot{E}_{ac}$同相的电流必然包含非法拉第组分，这在分析物的浓度下降时对测量来说就很重要。

二次谐波交流伏安法摆脱了非法拉第的干扰，这种干扰就是由于作为电路元件的双层电容的较为线性化所造成。因此只有很小的二次谐波电容电流，不过在低分析物浓度时它也可以变得重要起来。

交流测量得到的伏安图谱的形状对于分析是方便的。基波电流的检测产生一个峰，它的高度很容易测出，且与浓度呈线性关系。选相二次谐波伏安法得出图9.6.3 *b* 的二阶导数波形。峰-峰值与浓度呈线性关系，并且可以高精度地读出。相对说来它也不易受基底讯号的影响[23]。

分析测量通常是在10Hz到1kHz的激励频率范围内作出的，尽管邦德（Bond）曾指出这个范围的较高部分的频率能充分利用交流方法独有的选择性[24]。其根据是可以排除来自不可逆体系较小的响应。

例如，直接使用含氧的溶液，就可以起到大大节省分析时间的作用。由于氧在大多数水溶液中的还原是不可逆的，它不干扰交流伏安法的测定。还有，人们也经常控制介质，以造成对某些分析物

的选择性。过渡金属对于这种操作特别敏感，因为它们的电极动力学经常受到配位作用的强烈影响。因此，通过合理地选择电解液成分可以提高它们的交流响应或从伏安图中把它们掩盖掉。由于许多支持电解质显示不可逆还原，在不引入严重的干扰情况下，对使用研究组分是有相当大的自由度的。

9.8 富里叶变换在数据分析中的应用

富里叶变换在光谱学中的应用已经相当广泛，并为许多化学家所熟悉。它们之所以有吸引力，是因为能解释几个不同激励讯号同时施加到一个化学体系上的实验。这些讯号的响应是彼此叠加的，而富里叶变换提供了分辨它们的方法。这种同时测量的能力有时被称为变换方法的多路优点，它在电化学中的应用是十分重要的。这个领域的研究包括一些电化学仪器和方法设计中最有希望的新方向；因此，我们在这一节里将探求一下它的特色，并了解它的独特的思路（也见附录A.6）。

此刻应当很清楚，用阻抗方法完整地表征一个电化学过程，所需的频率范围在2～3个量级且电势在$E^{0'}\pm 100$mV 的范围内，故其操作时间是冗长的。例如，仅仅图9.4.4中的数据就需要八个交流极谱图，而每一个扫描都要调谐电路调到不同频率，并且每一个都要分别记录同相的和正交的电流。不仅操作需要时间和耐心，同时还存在体系的表面性质在实验过程中发生变化的危险。

可以用另一种把所有需要频率的激励讯号同时施加的方法(25～28)。这种想法在图9.8.1中进行了概述，其中表明激励讯号$\dot{E}_{ac}$实际上是一个噪声波形，而不是纯正弦波形。如前所述，$\dot{E}_{ac}$是叠加在实际上恒定的电平E_{dc}之上的，当然，$\dot{E}_{ac}$将激励一个表示有关“噪声”变化的电流。处于DME汞滴寿命的后期，在大约持续100msec的短的时期中，跟随器的输出以及i/E转换器的输出被同时数字化并贮存到计算机的存贮器中。

这样两个暂态的富里叶变换给出了组成讯号的谐波分布。因此，我们也就知道了激励的幅值以及富里叶分布中每一个频率下电

流所对应的幅值和相角。换言之，也就是得到了E_{dc}电势下作为ω函数的法拉第阻抗。所有这些都是在数据采集的100msec期间从单一汞滴上得到的。因此它能在相继的汞滴上重复此整个过程，以致获得较精确的综合平均的结果。对每一次完整的测量，改变E_{dc}可提供电势的分布，即$\dot{E}(E_{dc},\omega)$。

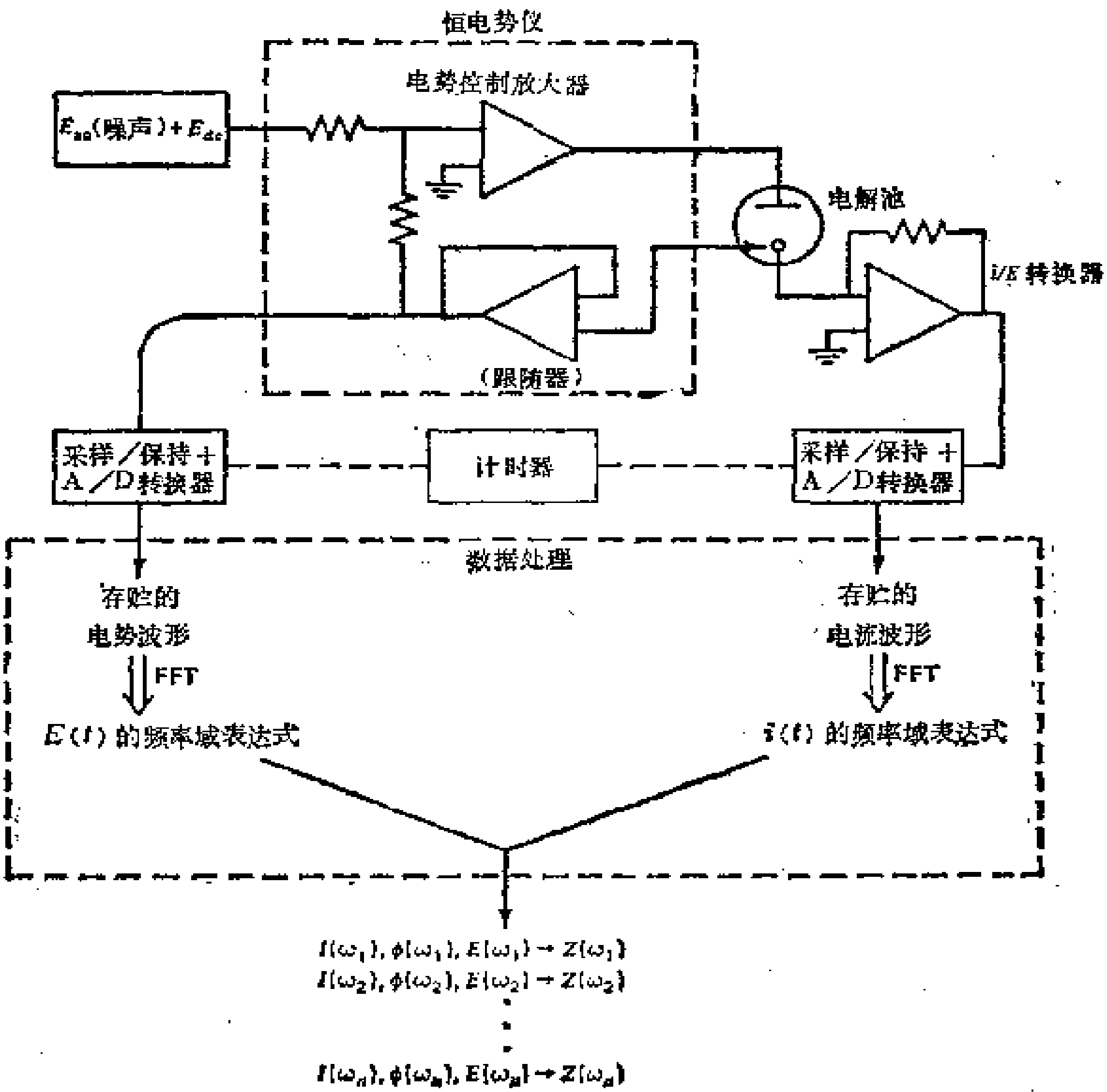


图 9.8.1 用于交流伏安数据的线性富里叶分析的设备和数据处理步骤的示意图。大的虚线框中的步骤是在数据处理设备如计算机中完成的。富里叶变换通常是用快速富里叶变换(FFT)算法实现的（见A.6节）

实际上，令人满意的是一种特殊类型的激励噪声。史密斯(Smith)和他的同事们[26,28]证明，最好的选择是相位变化的伪随机白噪声的奇次谐波，如图9.8.2所示。这个噪声是几个频率(例中是15个)讯号的叠加，所有这些讯号都是最低频率的奇次谐波。选择奇次谐波可以保证在15个基频所测出的电流中，不出现二次谐波分量。15个激励频率的幅值是相等的("白"噪声)，以致每一个都受相等的权重；并且它们的相角是随机的，于是总的激励讯号在幅值上不会表现出大的波动。

尽管有这些要求，但通过信号分析的逆图解很容易产生这种特殊的噪声，其方法在图9.8.2中描述。我们从按照规程在计算机中经过改编的幅值和相角阵列开始。将这些变换到复数平面中，然后执行快速逆向富里叶变换，于是就得到一个时间域噪声讯号的数字表示。依次将这些数以所需速度馈入D/A转换器，则得到一个模拟信号，经滤波后通入恒电势的输入端。反复进行D/A转换和滤波步骤，得到重复的激励波形，反复地施加这种波形，直到单次测量过程完成。在下一个过程将产生不同随机相角的新波形，并如此继续。

图9.8.3是用$Cr(CN)_6^{3-}/Cr(CN)_6^{4-}$偶的数据，描述从这些实验得到的结果值。结果表示的是64个测量过程的平均，每一个测量过程是在一个DME的汞滴上完成的，并且每一个需要~2sec的时间以采集和处理数据。此图中$\cot\phi$的范围及其精度可与图9.5.4中可靠的手工测量数据进行比较。

富里叶变换将复杂波形分解成其分量的能力也可以用于得到高次的谐波[27,28]。此时，可以用频率ω的纯正弦激励并检测转换后的电流波形。它将提供直流电流，基频ω下的电流和相角以及高次谐波的幅值与相角。在不同E_{dc}时重复测量，就使我们能从一次测量所得到的数据中描绘出所有相应的极谱图。

富里叶变换除了作为测量过程的集合组合来应用之外，它对于各种信号修整运算，例如平滑，卷积和相关，也是非常有用的。史密斯等人讨论了在这个领域内人们所感兴趣的问题，有兴趣的读者

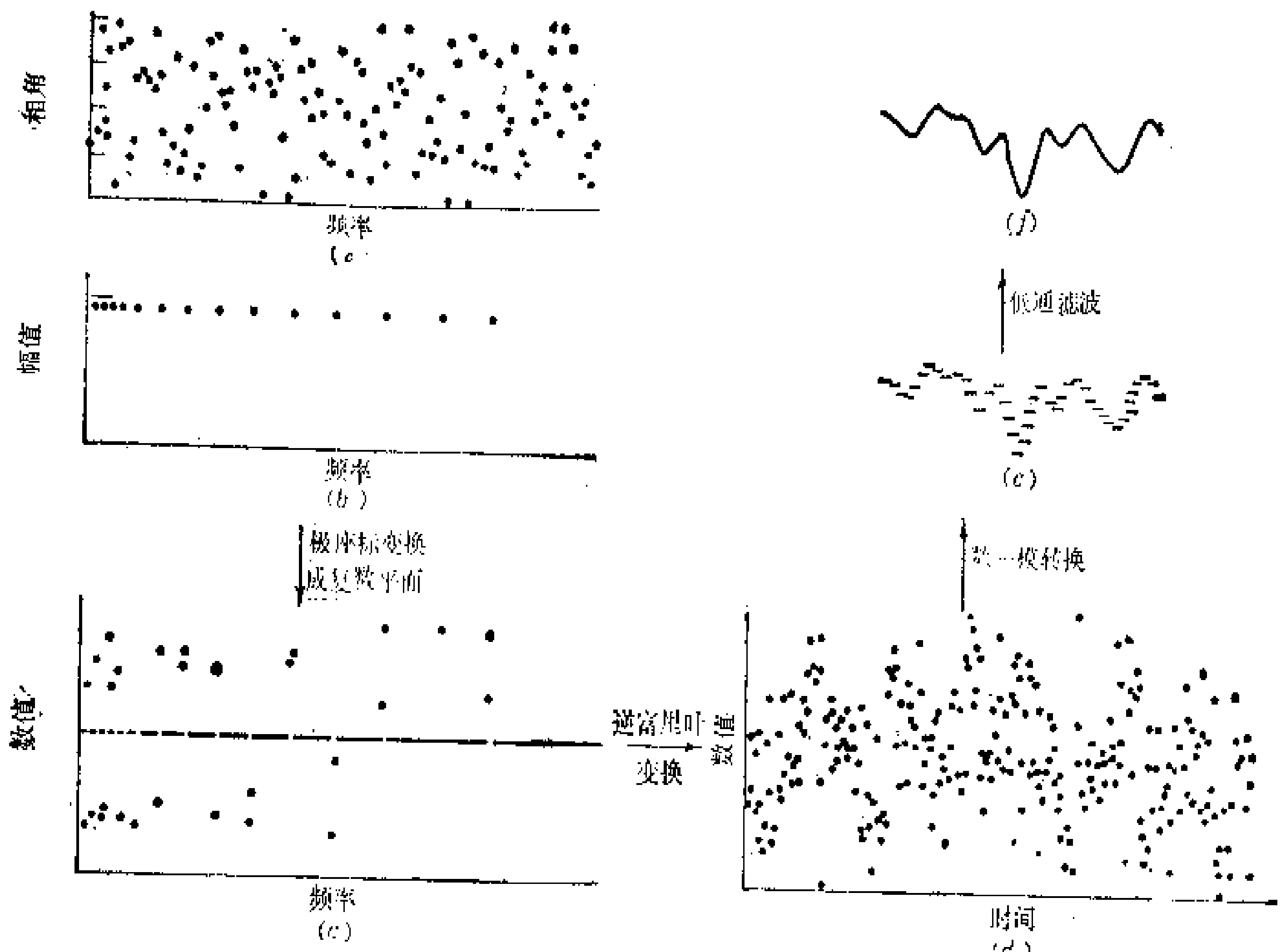


图 9.8.2 产生复杂激励波形的程序。(*b*) 表示不同频率下所择选的幅值，(*a*) 表示其随机相角。(*c*) 是 (*a*) 和 (*b*) 中阵列的复数平面表示。(*d*)是经过数/模转换产生 (*e*) 的时间域表示；依次，低通滤波得到 (*f*)。(*e*)和 (*f*) 仅仅表示波形时期的一小部分。[引自S.C.Creason et al., *J.Electroanal.Chem.*, 47, 9(1973).]

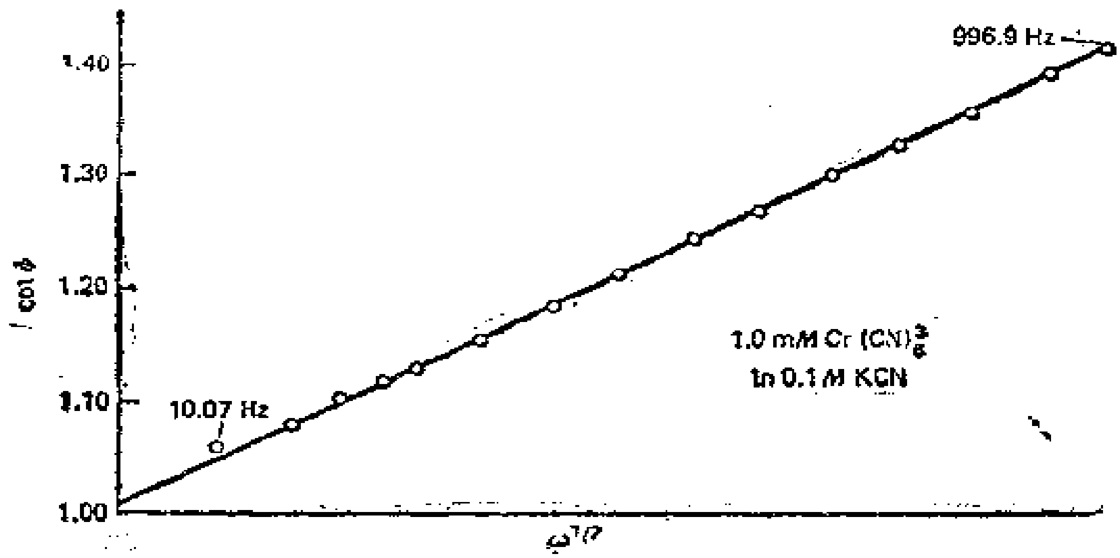


图 9.8.3 氰化铬体系的cotφ对$\omega^{1/2}$图。数据是通过一个相位改变的，有15个分量奇次谐波的复杂波形得到的。〔自 S.C.Creason et al., *J.Electroanal.Chem.*, 47,9(1973).〕

可继续他们的讨论[28,29]。

9.9 拉普拉斯平面的数据分析

我们发现电化学中有许多场合很难得到电流，电势和时间之间的明显关系式。这不是因为体系本身内在复杂（例如，涉及到反应物质吸附和扩散的准可逆电荷传递），就是因为实验条件不理想(例如，阶跃实验是在足够短的时间域上完成的，致使恒电势仪的上升时间不可忽略)。一般所说的情况确是如此，但也有些场合在扰动和观察值之间，在拉普拉斯域中存在着比较简单的关系。因此，在变换空间进行数据的变换和分析可能是有益的[30~33]。

作为一个例子，我们来讨论对含有能准可逆还原的电活性物质O的体系上施加电势阶跃的情况。在第5.5.1节中，我们用常规方法处理了这种情况，并且求得其电流-时间函数为

$$i = nFAk_fC_O^*\exp(H^2t)\mathrm{erfc}(Ht^{1/2}) \qquad (9.9.1)$$

式中$H = k_f/D_O^{1/2} + k_b/D_R^{1/2}$。体现在(9.9.1)式中的复杂的时间关系，对于实际数据的分析是困难的。因此，设计了线性化或外推等各种

办法。另一方面，通过采用变换的电流，我们可以使用所有数据而无需引进这样的近似值：

$$\bar{i}(s)=\frac{nFAk_fC_O^*}{s^{1/2}(H+s^{1/2})} \quad (9.9.2)$$

例如，我们可以将函数 $1/\bar{i}(s)s^{1/2}$对 $s^{1/2}$作图。从所得线性函数的斜率和截距可给出 k_f和H。在做此项工作时，我们是选择在 s 域而不是在时间域中分析体系。

为了实现这一计划，我们必须从测出的曲线$i(t)$得到函数$\bar{i}(s)$。这可以通过拉普拉斯变换的定义来完成（见A.1节）：

$$\bar{i}(s)=\int_0^\infty i(t)e^{-st}dt \quad (9.9.3)$$

在实际情况下，$i(t)$ 通常是数据点的集合。因此，对于给定的 s 值，$\bar{i}(s)$是通过把每一个点乘以 e^{-st} 然后将所得曲线进行数值积分计算出来的。用计算机完成这一任务的算法已发表[33]。对每一个所求的 s 值重复整个过程，最后结果是表示$\bar{i}(s)$ 的数据点的新的集合，正象原始数据表示$i(t)$ 一样。因为 s 具有频率的因次，有时称$\bar{i}(s)$为电流在频率域中的表达式。

这种方法的许多应用是基于本章前面提出的阻抗概念的延伸[32~34]。然而，激励波形通常是一个电势脉冲，而测量的是暂态电流。$E(t)$和$i(t)$ 两者都作为观测的函数被记录下来。此时它们都要进行变换，并在频率域上在 $\bar{E}(s)$ 和 $\bar{i}(s)$之间来进行比较。$\bar{i}(s)/\bar{E}(s)$形式的比率是暂态阻抗，它可以完全用我们所了解的等效电路方式来解释。这种方法的优点是（a）在频率域中数据分析常常较为简单，（b）能同时进行多路测量，（c）$E(t)$ 波形并不需要是理想的或精确预知的。最后一点是在恒电势仪响应远离理想的高频区域内尤其有用。拉普拉斯域分析可在高于10MHz 的频率组成中完成。

通常，在这些分析中，把 s 作为一个复数 $s=\sigma+j\omega$ 是有益的[32,33]。这样，就可以计算函数的实轴与虚轴频率域表达式。例如，$E(t)$的实轴变换是

$$\overline{E}(\sigma)=\int_0^\infty E(t)e^{-\sigma t}dt \tag{9.9.4}$$

虚轴变换是

$$\overline{E}(j\omega)=\int_0^\infty E(t)e^{-j\omega t}dt=\int_0^\infty E(t)\cos\omega t dt-j\int_0^\infty E(t)\sin\omega t dt$$

(9.9.5)

必须注意，任何函数的实轴变换是绝对的实数，而虚轴变换是复数。它有实和虚两个分量。由于可以用这种方式对实验的电势和电流暂态进行变换，因此可以计算实轴暂态阻抗$Z(\sigma)=\bar{i}(\sigma)/\overline{E}(\sigma)$和虚轴暂态阻抗$Z(j\omega)=\bar{i}(j\omega)/\overline{E}(j\omega)$。因为$Z(j\omega)$是复数，我们可以把它分成实数和虚数分量$Z(j\omega)_{Re}$和$Z(j\omega)_{Im}$。显而易见，$Z(j\omega)$与我们已讨论过的常规阻抗（由电阻和电抗组成）相同。这些不同的函数在按照等效电路分析电响应时是非常有用的。通常，所有不同的变换函数都包含相同的化学信息；然而，其中之一可能更容易用于数据分析。由于这种处理涉及复数s域，它常被称为拉普拉斯平面分析。

以双层电容C_d与未补偿溶液电阻R_u串联为例进行讨论，整个体系服从

$$E(t)=i(t)R_u+\frac{1}{C_d}\int_0^t i(t)dt \tag{9.9.6}$$

或在频率域中，

$$\overline{E}(s)=\bar{i}(s)\left(R_u+\frac{1}{C_d s}\right) \tag{9.9.7}$$

因此，各种阻抗是

$$Z(\sigma)=R_u+\frac{1}{C_d\sigma} \tag{9.9.8}$$

$$Z(j\omega)_{Re}=R_u \quad Z(j\omega)_{Im}=\frac{-1}{C_d\omega} \tag{9.9.9}$$

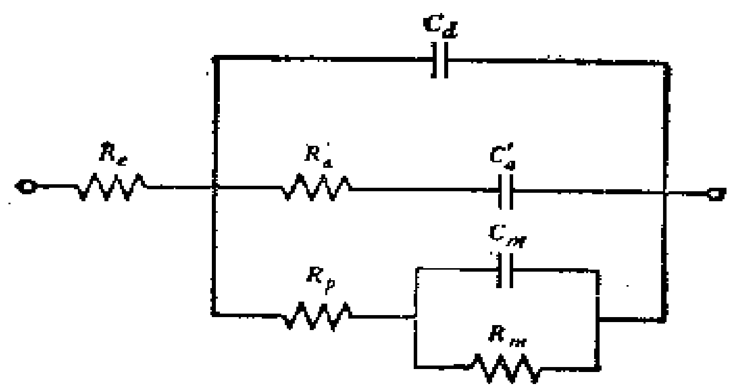
由$Z(j\omega)$的实数和虚数分量规定的相角ϕ是

$$\tan\phi = \frac{1}{\omega R_u C_d} \qquad (9.9.10)$$

因而，我们就有了能求出R_u和C_d的四个简单的频率域关系式。为求得R_u和C_d，使用$Z(\sigma)$大概最方便，但是其它函数可用来校核作为某给定化学体系模型的等效电路的正确性。

皮拉（Pilla）和马古利斯（Margules）在通过生物膜的离子迁移方面的工作[34]是拉普拉斯平面分析的一个令人感兴趣的近代应用。他们的实验装置是把膜用来作为含有单独电极的两种溶液之间的隔板。用一个小的电压脉冲施加于膜上，这样就可测出暂态电流。电压和电流函数的变换能计算上述各个阻抗。

图9.9.1是分析中所用的等效电路。各组元分别对应溶液电阻，



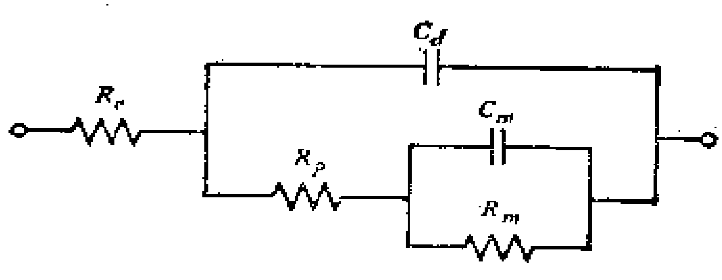


图 9.9.1 分析蟾蜍膀胱膜上暂态行为的等效电路。R_e表示电解液电阻，C_d是膜的介电电容。包含R_p，C_m和R_m的支路用来计算越过膜界面的电荷迁移，它们与电极反应中的R_{ct}和Z_w相似。在电路a中，R_a'和C_a'模拟吸附的作用。〔自A.A.Pilla and G. S.Margules，*J.Electrochem.Soc.*，124，1697(1977)。〕

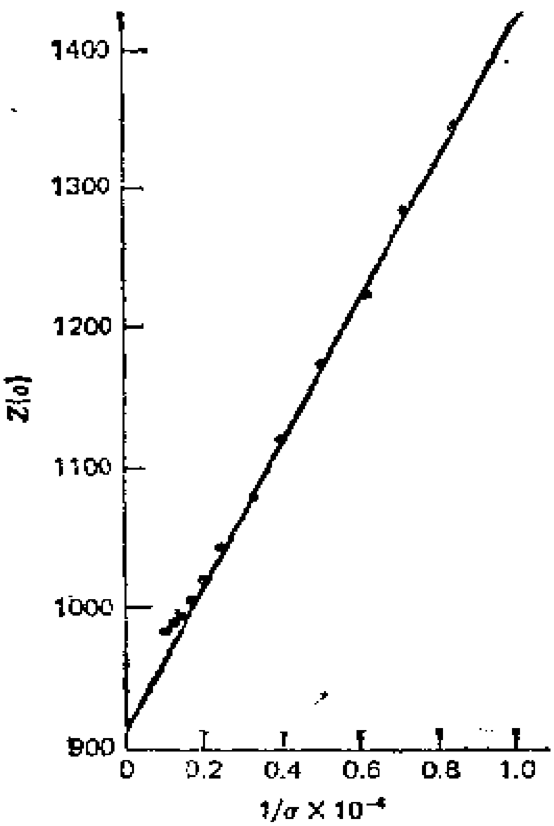


图 9.9.2 蟾蜍膀胱膜上 $Z(\sigma)$对$1/\sigma$ 的高频图。〔自 A.A.Pilla and G.S.Margules, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 1697(1977).〕

界面电容以及与通过膜的离子迁移和越过溶液和膜之间界面的迁移有关的阻抗。

图 9.9.2 是描述一个实际体系高频下的 $Z(\sigma)$ 行为[34]。在这些频率下，图 9.9.1 中的两个电路看上去基本上象C_d和R_s的串联组合，因为 C_d 的阻抗比包括有电阻的并联支路的阻抗小得多。因此，$Z(\sigma)$ 符合(9.9.8)式，式中R_u在此例中与R_s相同。所以图 9.9.2 的截距和斜率可以定出R_s和C_d。

较低频率下的数据包含着与C_d并联支路的信息，但是求出它需要校正R_s和C_d 的影响。这在图9.9.3中完成。分析的原理作为练习。留在习题9.10中。

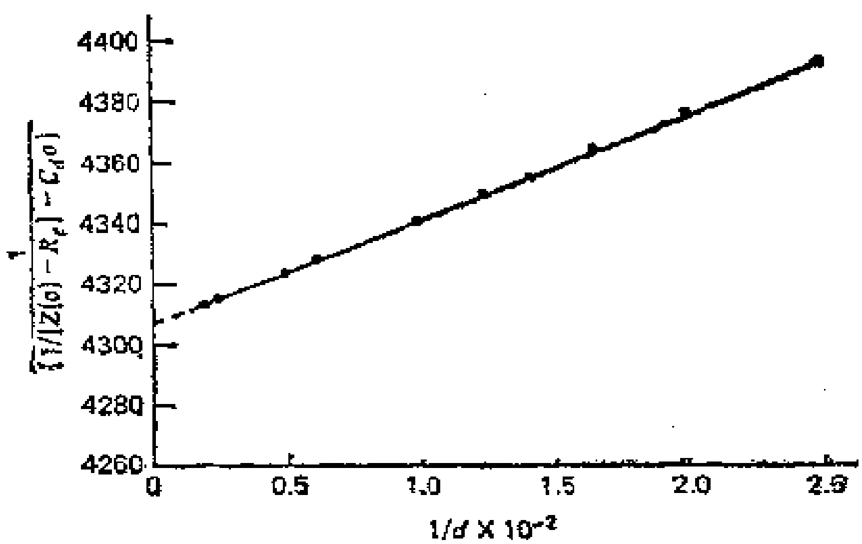


图 9.9.3 蟾蜍膀胱膜上实轴阻抗数据的中等频率图。〔自A.A.Pilla and G.S.Margules, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 1697(1977).〕

9.10 参考文献

1. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954, Chap. 7.
2. B. Breyer and H. H. Bauer, "Alternating Current Polarography and Tensammetry," Vol. 13 in the series "Chemical Analysis," P. J. Elving and I. M. Kolthoff, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963.
3. D. E. Smith, *Electroanal. Chem.*, **1**, 1 (1966).
4. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *ibid.*, **4**, 1 (1970).
5. D. E. Smith, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2**, 247 (1971).
6. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry," Plenum, New York, 1977.
7. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry," Marcel Dekker, New York, 1980.
8. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947); D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, C370 (1952).
9. L. Pospisil and R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 227 (1969); H. Moreira and R. de Levie, *ibid.*, **29**, 353 (1971); **35**, 103 (1972).
10. R. D. Armstrong, M. F. Bell, and A. A. Metcalfe, in "Electrochemistry" (A Specialist Periodical Report), Vol. 6, H. R. Thirsk, Senior Reporter, The Chemical Society, London, 1978.
11. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 169, 181 (1967).
12. D. E. Smith and T. G. McCord, *Anal. Chem.*, **40**, 474 (1968).
13. D. E. Smith, *ibid.*, **35**, 610 (1963).
14. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, I. Ruzic, and D. E. Smith, *ibid.*, **48**, 872 (1976).
15. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, I. Ruzic, and D. E. Smith, *ibid.*, **50**, 216 (1978).
16. W. L. Underkofler and I. Shain, *ibid.*, **37**, 218 (1965).
17. A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 285 (1974).
18. P. Delahay and T. J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5740 (1952).
19. B. B. Damaskin, "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions," McGraw-Hill, New York, 1967, Chap. 3.
20. E. R. Brown, T. G. McCord, D. E. Smith, and D. D. DeFord, *Anal. Chem.*, **38**, 1119 (1966).
21. H. Kojima and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 117 (1975).
22. H. Kojima and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6317 (1975).
23. H. Blutstein, A. M. Bond, and A. Norris, *Anal. Chem.*, **46**, 1754 (1974).
24. A. M. Bond, *ibid.*, **45**, 2026 (1973).
25. H. Kojima and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2158 (1971).
26. S. C. Creason, J. W. Hayes, and D. E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 9 (1973).
27. D. E. Glover and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, **45**, 1869 (1973).
28. D. E. Smith, *ibid.*, **48**, 221A, 517A (1976).
29. J. W. Hayes, D. E. Glover, D. E. Smith, and M. W. Overton, *ibid.*, **45**, 277 (1973).
30. M. D. Wijnen, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 1203 (1960).
31. E. Levart and E. Poirier d'Ange d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.*, **19**, 335 (1968).
32. A. A. Pilla, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 467 (1970).

33. A. A. Pilla in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry," J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Eds., Marcel Dekker, New York, 1972.

34. A. A. Pilla and G. S. Margules, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1697 (1977).

9.11 习　　题

9.1 由方程式9.4.11导出描述可逆极谱波形状的方程式9.4.13。

9.2 推导将阻容并联网络转换成串联等效的（9.5.5）式。

9.3 法拉第阻抗时常表示成电阻电容的并联而不是串联形式。求出以 R_{ct}, β_O, β_R 和 ω 表示的该阻抗并联形式中各组元的表达式〔提示：用已知的串联组元表达式和串-并联电路转换的方程式〕。

9.4 法拉第阻抗方法用于研究反应

$$O + ne \rightleftharpoons R$$

对电解池施加一个很小的正弦讯号（5mV），并测定电解池的等效串联电阻 R_B 和电容 C_B。当 $C_O^* = C_R^* = 1.00mM$，$T = 25℃$，以及 $A = 1cm^2$ 时得到以下数据：

频率($\omega/2\pi$) (Hz)	R_B (Ω)	C_B (μF)
49	146.1	290.8
100	121.6	158.6
400	63.3	41.4
900	30.2	25.6

在完全相同的条件下，只是不存在电活性物质时作一个独立的实验，求出电解池电阻 R_Ω 是10Ω，电极的双层电容 C_d 为20.0μF。

（a）由这些数据计算每一频率时的 R_s, C_s，以及法拉第阻抗分量间的相角 ϕ。

（b）计算反应的 i_0 和 k^0，并确定 D（假设 $D_O = D_R$）。

9.5 由（9.5.12）和（9.5.13）式推导（9.5.14）和（9.5.15）式。

9.6 由（9.5.18）和（9.5.19）式推导（9.5.20）式。

9.7 由图9.4.4和9.4.5的数据，求草酸溶液中在DME上Ti(IV)还原成Ti(Ⅲ)的 α 和 k^0。由其它实验我们得知 $n = 1$，$D_O = 6.6 \times 10^{-6} cm^2/sec$，并假设 $D_O = D_R$。

9.8 硝基苯在 N,N-二甲基甲酰胺中还原成其阴离子自由基。据报道 $k^0=2.2\pm0.3$cm/sec（参见文献23）。计算 k^0 时曾给定在 22±2℃时 D_0 值为 1.02×10^{-5}cm²/sec。传递系数α为 0.70。计算 $\omega/2\pi=10$，100，1000和10,000 Hz时的相角。画出$E=E_{1/2}$时相应的 $\cot\phi$对$\omega^{1/2}$图。叙述一个由同相和正交的相敏极谱图得到$\cot\phi$ 的方法，并评论对于该体系来说，要想能获得可以足够精确地确定k^0的$\cot\phi$值时实验上可行的频率范围。

9.9 设计并证明O和R结合于电极表面造成合成改性的体系的等效电路。按第9.2节和9.3节的步骤求出当电极反应是能斯特的情况，法拉第阻抗所预期的频率关系。相角应是多少？

9.10 导出图9.9.3的方程式。首先证明为什么画在纵坐标上的量可以认为是校正了R_Ω和 C_d 影响的 $Z(\sigma)$。然后，导出图9.3.1中电路B其余组元的 $Z(\sigma)$ 表达式。讨论图9.3.3低频和中等频率时的行为。

9.11 绘出可以产生具有在100，200，300，……Hz 分量的，且所有相角都等于$\pi/2$的复杂波形的幅值和相角阵列〔与图9.8.2中的（a）和（b）部分相类似〕。让这些阵列有 128 个组元，第零号组元代表直流电平，而第127号组元表示 $\omega/2\pi=12700$Hz。从你的阵列得到的波形与图 9.8.1 产生的波形相比有什么缺点？你的波形有什么优点？

第十章 整体电解方法

在第五到第九章所叙述的方法中，一般应用的条件的特征是电极面积（A）与溶液体积（V）之比是很小的。这就使得即是在很长的时间间隔内完成实验，都不会有本体溶液中反应物和产物浓度的很大变化，并且在重复的试验中，半无限的边界条件（例如 $x\to\infty$，$C_O(x, t)=C_O^*$）能得以保持。例如，讨论的是O的$5\times10^{-3}M$溶液，$V=100\text{cm}^3$，$A=0.1\text{cm}^2$，并假设实验持续1小时，平均电流为100μA左右（即电流密度j为1mA-cm^{-2}）。在这段时间内只有0.36 C的电量通过，电活性物质的本体浓度下降小于1%。但是，有一些情况是希望通过电解使本体溶液的组成显著变化，这些包括分析测定（诸如电重量法或电量法），消除或分离溶液的一些组元的技术和电合成的一些方法。这个整体（或耗尽）的电解方法，其特点是A/V大和尽可能有效的物质传递条件。因此，如果上述例子的全部条件都保持，只是电极面积为100cm^2（假设同样是$j=1\text{mA-cm}^{-2}$。结果总电流是0.1A），那么在小于10分钟内（假定$n=1$和100%的电流效率）电活性物质就都全部被电解掉了。虽然整体电解方法通常以大电流和以分和小时计的实验时间为特点，但是前几章描述之电极反应所遵从的原则仍然适用。

10.1 技术的分类

这些方法可以根据被控制的参数（E或i）和要准确测定的量或所完成的过程进行分类。例如，在控制电势的技术中，工作电极的电势相对于参比电极保持恒定。因为工作电极的电势是一个基本变量，它控制着大多数场合中电解过程的完成程度，所以控制电势技术一般常常是整体电解所最适宜的。但是，这个方法要求有大的输出电流和大电压容量的恒电势仪（然而，一般与小电极暂态实验相

比，它对响应时间要求不高)，以及稳定的参比电极，并要仔细地配置以减小未补偿电阻的影响。通常希望辅助电极的配置要使得在工作电极表面上有非常均匀的电流分布，且辅助电极常常放在一个隔离室与工作电极室用烧结玻璃圆盘，离子交换膜或其它隔膜来分开。一种衍生的技术是整体电解不用外电源供电，通过选择一个辅助电极构成一个原电池，于是在放电时对电势进行某种程度控制。这种技术称为内电解，现在已很少采用。

在控制电流技术中，通过电解池的电流维持恒定（或者有时作程序的时间变化，或响应某一指示电极信号)。虽然这个技术涉及的仪器常常比控制电势方法要简单，但它既需要在电解池中特殊的化学条件，又需要对电解已完成的信号给予特殊的检测方法，且必须保证100%的电流效率。对于制备电解（或电合成)，恒电流方法有时是可以使用的，只要测量能保证电极电势不会进入不希望的副反应发生的区域。

在电分析的整体电解中所运用的一般原则和模型也常常适用于大规模的流动电合成，原电池（和电池组)，燃料电池以及电镀的实践中。

分析用的整体电解方法常常包含着电极上沉积重量的确定（电重量法)。在这种场合并不要求100%的电流效率，只要所研究的物质（在纯度已知形式上）可以沉积就行。在电量法中，花费在消耗性电解中的总电量是要确定的。只要反应是在100%电流效率下进行，物质的量以及参加电极反应的电子数便可以根据法拉第定律来确定。对于电分离来说，电解是用来选择性地消除溶液中的组元。

可以列举出与整体电解相关的几种技术。在薄层电化学方法中（见第10.7节)，把一个薄层(20～100μm)的体积很小的溶液贴附于工作电极之上，从而达到很大的A/V比。在这种技术中，电流的大小以及时间长短都与伏安法相似。设备是很难制作的，且常常不易避免大的电阻影响和不均匀的电流分布。流动电解技术（见第10.6节）是溶液流过电解池时受到消耗性电解，这种技术也可以列到整体电解的方法中去。最后是溶出分析方法（见第10.8节)，此处

整体电解用来使物料预富集到一个小的体积内或电极表面上，然后进行伏安法分析。

整体电解技术的一般性处理及其用于分析和分离的许多实例都包括在文献1到3中。

10.2 整体电解中的普遍原则

10.2.1 电极过程的程度或完全率

整体电解过程的程度或完成度常常可以根据所施加的电极电势和能斯特方程的恰当形式来判断（对能斯特反应）。

（a）两种形式都溶于溶液中 先考虑一下总的还原反应

$$\mathrm{O} + ne \rightleftharpoons \mathrm{R} \tag{10.2.1}$$

$$E = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{C_\mathrm{O}}{C_\mathrm{R}}\right) \tag{10.2.2}$$

这里无论是O还是R都是可溶的。假设R在开始并不存在。令C_i是O的初始浓度，$E^{0'}$是（10.2.1）的形式电势，V_s是溶液的体积，x是在电极电势E时已还原为R的O的分数。因此

$$\text{在平衡时的O的摩尔数} = V_sC_i(1-x) \tag{10.2.3}$$

$$\text{在平衡时的R的摩尔数} = V_sC_ix \tag{10.2.4}$$

从（10.2.2）到（10.2.4）得到

$$E = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left[\frac{(1-x)}{x}\right] \tag{10.2.5}$$

或

$$\text{已还原的O的分数} = x = \{1 + 10^{[(E-E^{0'})n/0.059]}\}^{-1}\ (\text{在}25°) \tag{10.2.6}$$

例如，对于O还原到R99%的完全率（即$x=0.99$），工作电极的电势应当是

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{n}\log\left(\frac{0.01}{0.99}\right) \simeq E^{0'} - \frac{(0.059)(2)}{n} \tag{10.2.7}$$

或在25℃时比$E^{0'}$负118/n mV。

(b) 沉积成汞齐 对于反应

$$O + Hg + ne \rightleftharpoons R(Hg) \qquad (10.2.8)$$

这里R(Hg)表示R的汞齐，也就是说R溶解在汞电极中（电极体积为V_{Hg}），这种情况类似于两种形式都溶于溶液中，只是(10.2.8)中反应的形式电势$E_a^{0'}$取代$E^{0'}$，C_R表示汞电极中R的浓度（假设低于饱和值）。它可以得到如下方程：

$$E = E_a^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{(V_sC_i(1-x)/V_s)}{(V_sC_ix/V_{Hg})}\right] \qquad (10.2.9)$$

$$E = E_a^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{V_{Hg}}{V_s}\right) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{1-x}{x} \qquad (10.2.10)$$

(c) 固体的沉积 对于反应

$$O + ne \rightleftharpoons R(\text{固体}) \qquad (10.2.11)$$

在一个惰性电极上R沉积多于一个单层（诸如铜沉积在铂电极上）或沉积是在R做的电极上进行时（诸如铜沉积在铜电极上），R的活度a_R是常数，在电解完成时等于1。因此，能斯特方程式给出

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln[\gamma_O C_i(1-x)] \qquad (10.2.12)$$

这里γ_O是物质O的活度系数。当R在惰性底层上沉积少于单层时，$a_R \neq 1$，a_R的表示式是R覆盖度的函数，必须把它用在能斯特方程式中。有时假设[4]a_R正比于电极表面被R覆盖的分数θ。因此，例如

$$a_R \simeq \gamma_R\theta = \gamma_R\frac{A_R}{A} = \frac{\gamma_R N_R A_d}{A} \qquad (10.2.13)$$

式中A_R是R所占的面积，A是电极面积，A_d是R分子的截面积(cm^2)，N_R是沉积在电极上的R的分子数。在平衡时N_R由下式给出

$$N_R = V_sC_ixN \qquad (10.2.14)$$

式中N是亚佛加德罗常数。当把(10.2.13)和能斯特方程结合，就可以得到，

$$E=E^{0}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\gamma_{O}A}{\gamma_{R}V_{s}NA_{a}}\right)+\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{(1-x)}{x}\right]$$

(12.2.15)

因此，在这个很简单的模型中，那怕沉积的是固体，沉积曲线的形状也会遵循有可溶物组元或汞齐时的形状〔(10.2.5) 或(10.2.10)〕(图10.2.1)。开始沉积时的电势比R沉积于整体R时的电势值正。作为例子，讨论一下在1cm² Pt电极上，含$10^{-7}M\,Ag^{+}$的0.01升溶液Ag的沉积。令$A_{a}=1.6\times10^{-16}cm^{2}$和$\gamma_{O}=\gamma_{R}$。有一半的银是在$E=0.35V$时沉积的（形成约0.05单层），对比来看，在银电极上沉积相同的量要求$E=0.43V$。在$a_{R}=1$的能斯特方程所规定的电势以前的沉积叫做亏电势沉积。这种情况远比前面处理要复杂得多，这是由于沉积电势取决于基底的性质（材料和预处理），且取决于O的吸附的缘故。再之，这个处理假定第二层的形成在第一层完成以前并不开始。但是，情况常常不是如此；金属的原子常常要集结，而不是在别的表面上沉积，生成的是枝状结晶。亏电势沉积的本性以及固体的沉积的论述一般可在文献（5～9）中得到。

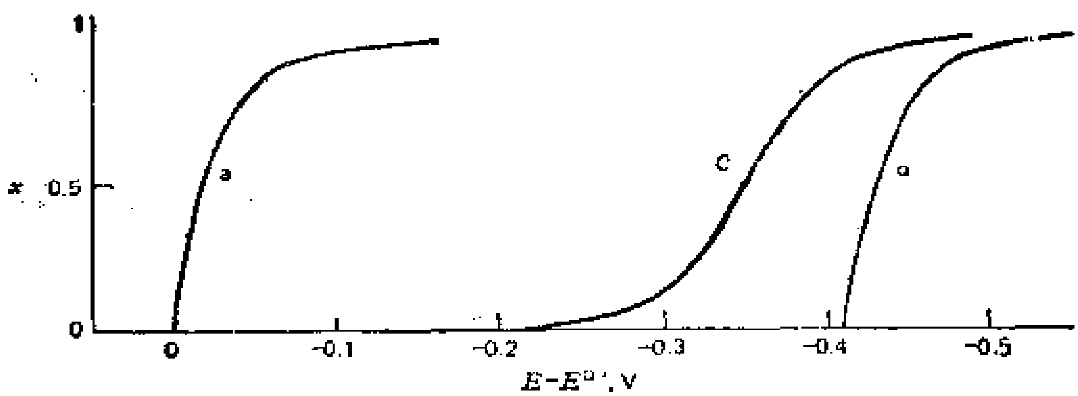


图 10.2.1 金属M^{+}沉积的分数（x）作为电势的函数。
曲线a，$1M\,Ag^{+}$在Ag上；曲线b，$10^{-7}M\,Ag^{+}$在Ag上；
曲线c，$10^{-7}Ag^{+}$在Pt上，根据（10.2.15）式

对于慢电子传递（不可逆）过程，电极过程最终的程度仍服从平衡时的原则和能斯特方程，但是电解速度在上节所规定的电势下是小的，且电解时间要长。对于这样的过程，还原必须在更负的电

势下完成；实际电势的选定通常基于在条件接近指定的整体电解条件时的实验的电流-电势曲线。受均相反应速度控制的过程〔诸如在电子传递以前形成电活性物质，如（10.2.16）的情况〕

$$A \xrightarrow{k} O \quad O + ne \rightleftharpoons R \qquad (10.2.16)$$

也可以是慢的且与所选电势无关。在这种情况下，所选的电势是为了使O全部转化为R，并且还要采取其它措施，例如提高温度或添加催化剂，以提高反应速度。有时添加催化剂（或媒介体）以使那些在电极上自身的电子传递速度很慢而有媒介体时反应则迅速的物质得到电解。例如，大多数酶（诸如细胞色素）在电极上直接还原很慢。加入媒介体，如甲基紫精，它在电极上可逆地还原，其还原型与酶迅速反应，就可使还原得以完成[10,11]。与电量滴定技术(见第10.4.2节)相联系的这种方法也可以用到其它不可逆电极反应中。

10.2.2 电流效率

普遍希望整体电解过程有高的电流效率。这就要求工作电极电势以及其它条件的选择要使得副反应不发生（诸如溶剂的支持电解质，电极材料或杂质等的还原或氧化）。在电重量法中，一般并不要求100％的电流效率，只要副反应不生成不溶性产物就行。在恒电流电量滴定时，要求100％的滴定效率（而不是电流效率）；区别将在后面适当章节中讨论。

10.2.3 电解池

由于实验时间长以及电流大，整体电解技术一般来说在电解池的设计上要比暂态实验中存在更多的问题。典型的整体电解的电解池示于图10.2.2。

（a）电极和几何尺寸 尽管有时采用粉体的紧密床，泥浆或流态床，但对于固体电极一般是用丝织的网或箔圆柱体。目的是要尽可能地具有大的工作电极面积。汞电极普遍采用池形。辅助电极

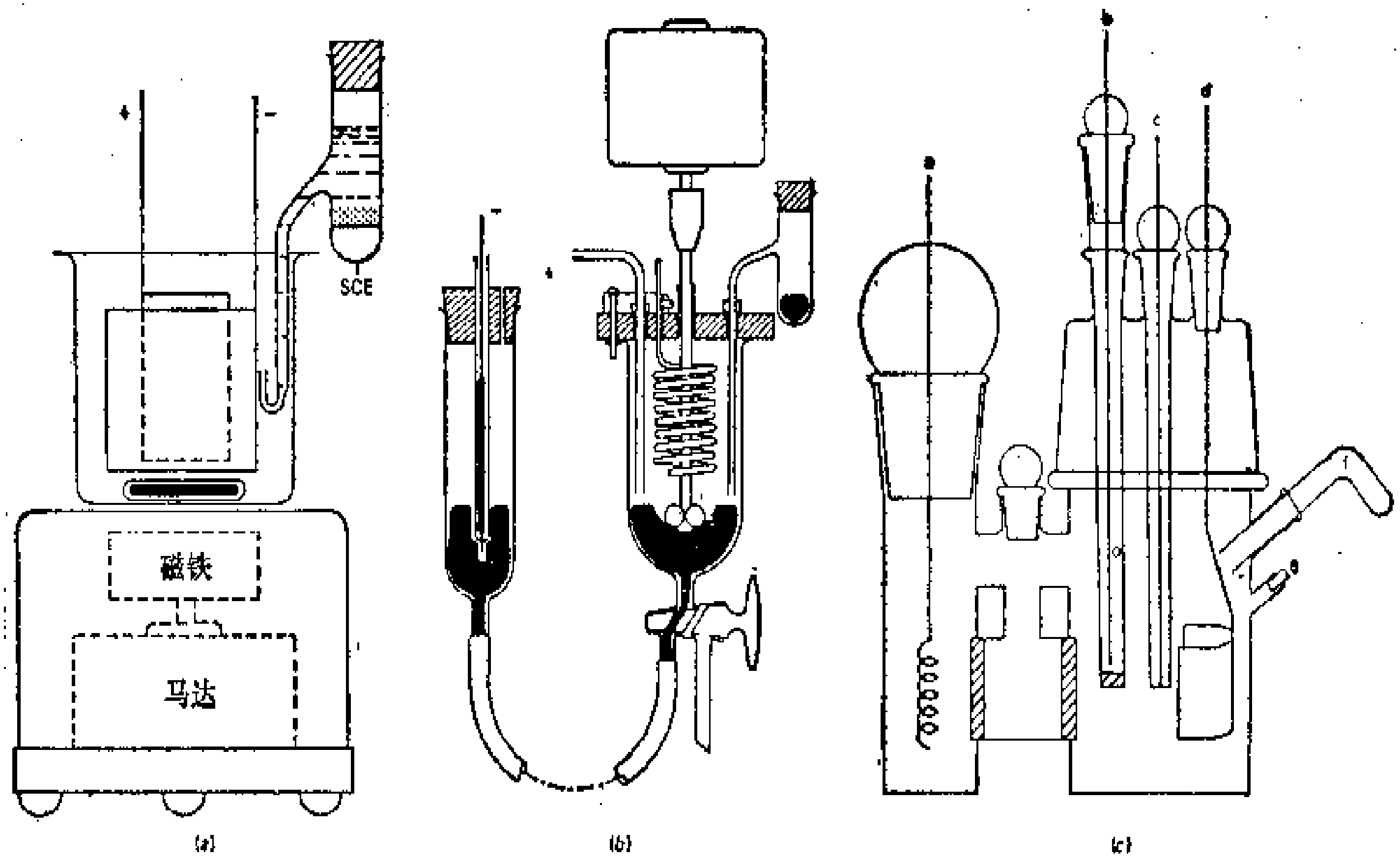


图 10.2.2 整体电解用典型电解池（*a*）控制电势分离和在固体电极上用的电重量分析无隔膜电解池。〔自 J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 2,584(1948)〕（*b*）用银为阳极在汞阴极上的电量分析用无隔膜电解池。〔自 J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc*, 67, 1916(1945)〕（*c*）在真空系统中且有大玻璃结的三室电解池，可用于电量法和伏安法研究。（*a*）铂丝辅助电极。（*b*）在分离室中的银丝参比电极。（*c*）金伏安法工作微电极。（*d*）铂箔电量工作电极。（*e*）硅橡胶样品注入管。（*f*）为加入固体样品的可转动侧臂。接真空系统的管和接点未给出〔自 W. H. Smith and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc*, 97, 5203(1975).Copyright 1975.〕

必须放置在一个良好的位置，以便使工作电极表面上电流密度均匀。不均匀的电流密度使得在电极表面的不同位置上电极和溶液间电势降不同，这会导致不希望的副反应和总电极面积使用的不当（图10.2.3）。参比电极的盐桥尖嘴的恰当位置也是重要的，以及参比电极电势要长时间的稳定（见13.6节）。

（b）隔膜 在辅助电极上电极反应的产物要是可溶的话，一般会在工作电极上反应，所以通常将两个电极放在两个分离的室中。这两个室一般由烧结的（或过滤的）玻璃片或离子交换膜隔开（不太常用滤纸，石棉布或多孔陶瓷）。恰当选择隔膜以使阳极液与阴极液不相混合，并且不致造成很大的电解池电阻常常是最重要的。有时辅助电极反应的恰当选择，例如，当固体产物或者是无害的气体产物生成时，就允许不用隔膜。这些例子在卤化物介质中都是使用银阳极（诸如$Ag+Cl^- \rightleftharpoons AgCl+e$）或肼作为在铂阳极上的“阳极去极剂”（$N_2H_4 \longrightarrow N_2+2H^++2e$）。在原电池和电池组的生产中隔膜的设计也很重要。

（c）电解池电阻 在高电流实验中高的电解池电阻是很有害

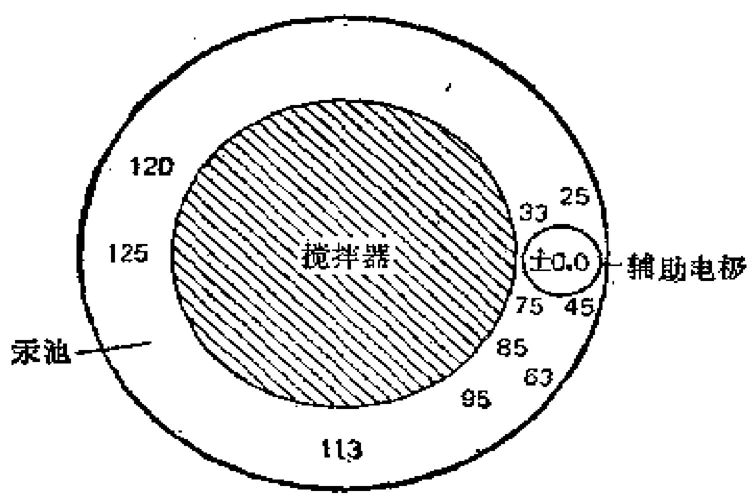


图 10.2.3 环形汞池电池，在使用非对称辅助电极时，表面以毫伏表示的电势分布。总的电解池电流40mA，池外径1.5in内径1.0 in。小的圆圈表示装有烧结玻璃隔膜的辅助电极放在池表面以上4mm。〔自G. L. Booman and W. B. Holbrook, *Anal. Chem.*, 35, 1793(1963).〕

的，因为i^2R的数值大意味着耗费能量，需要恒电势仪或电源有高的电压，且有不希望的热量放出。此外，当电解池有高的电阻时，要想通过恰当放置参比电极尖嘴使其靠近工作电极，以便没有大的未补偿iR降，这也是很难办到的。当有低的介电常数的非水溶剂以及因此所固有的低的溶液电导（诸如乙腈，N,N-二甲基甲酰胺，四氢呋喃和氨）被使用时，为了减小电解池电阻，电解池的设计特别重要。

10.3　控制电势的方法

10.3.1　电流-时间行为

描述搅拌溶液中的电流-电势特性（第1.4.2节和第八章）一般说也适用于这种电解条件，只是本体浓度C_O^*是时间的函数，它在电解时要不断下降。因此在电解时，反复测取的$i-E$曲线将表现出随C_O^*的降低i_l连续下降（图10.3.1）（假设测定速度很快，以致于在电势扫描时C_O^*不发生显著变化）。讨论一下O的电解，它在本体溶液中最初的浓度是$C_O^*(0)$，反应为$O+ne \longrightarrow R$，在面积为A的电极上保持在极限电流区中的电势E_c。在任意时间的电流由（1.4.9）式给出：

$$i_l(t)=nFAm_OC_O^*(t) \qquad (10.3.1)$$

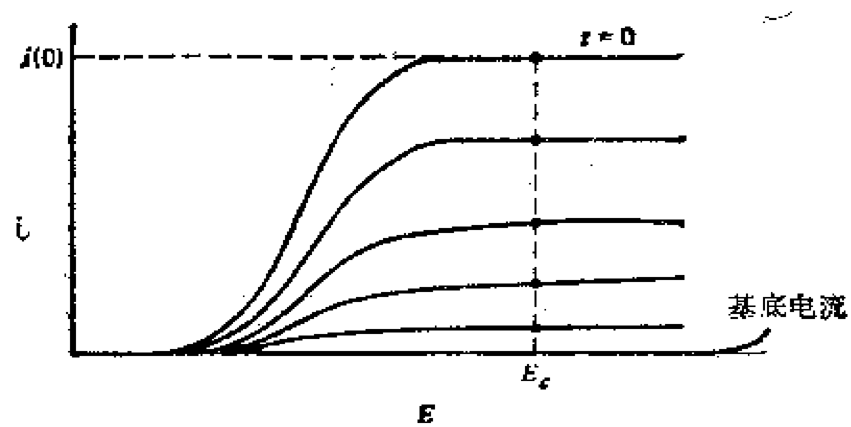


图 10.3.1　控制电势于$E=E_c$整体电解时不同时间的电流-电势曲线

电流也表示电解O的总消耗速度dN_O/dt(mol/sec)(假定电流效率为100%)

$$i_l(t)=-nF\left[\frac{dN_O(t)}{dt}\right] \qquad (10.3.2)$$

这里N_O是体系中O的总摩尔数。当我们假定溶液为完全均相时(即忽略在电极表面附近的扩散层的小体积$\delta_O A$，在这里C_O小于C_O^*，则

$$C_O^*(t)=\frac{N_O(t)}{V} \qquad (10.3.3)$$

式中V是溶液总体积。方程式 (10.3.2) 和 (10.3.3) 给出

$$i_l(t)=-(nFV)\left[\frac{dC_O^*(t)}{dt}\right] \qquad (10.3.4)$$

把$i_l(t)$的两个关系式恒等且使用初始条件，即在 $t=0$时$C_O^*(t)=C_O^*(0)$，我们得到

$$\frac{dC_O^*(t)}{dt}=-\left(\frac{m_O A}{V}\right)C_O^*(t)=-pC_O^*(t) \qquad (10.3.5)$$

方程式 (10.3.5) 是一个一级均相化学反应的特征方程，这里 $p=m_O A/V$是与一级速度常数相似。这个常微分方程的解是

$$C_O^*(t)=C_O^*(0)\exp(-pt) \qquad (10.3.6)$$

且用 (10.3.1) 式我们得到 $i-t$ 行为：

$$i(t)=i(0)\exp(-pt) \qquad (10.3.7)$$

式中$i(0)$是初始电流[12]。因此，控制电势整体电解象是一个一级反应，其浓度和电流在电解过程中随时间按指数衰减 (图10.3.2)，且最终达到基底 (残余) 电流水平。方程式 (10.3.7) 可以用来确定在一定的转化率时的时间：

$$\frac{-p}{2.3}t=\log\left[\frac{C_O^*(t)}{C_O^*(0)}\right]=\log\left[\frac{i(t)}{i(0)}\right] \qquad (10.3.8)$$

为了达到99%的电解程度，$C_O^*(t)/C_O^*(0)=10^{-2}$，$t=4.6/p$；而在99.9%时，$t=6.9/p$。利用高效搅拌，$m_O\simeq10^{-2}$cm/sec，这样，对于$A(\text{cm}^2)\simeq V(\text{cm}^3)$来说，$p\approx10^{-2}\text{sec}^{-1}$，达99.9%的电解程度则应要求～690秒或～12分钟。典型的整体电解要比这慢，需

要30到60分钟，尽管所描述的电解池的设计有很大的A/V和高效的搅拌（诸如利用超声波），且有$p\sim10^{-1}sec^{-1}$[13]。为了使电解速度高，A应当尽可能的大，在许多实际设备中（燃料电池或其它电源，制备用电解池）采用了多孔电极和流动电解池（见10.6节）。

电解时消耗的总电量$Q(t)$（库仑）是由$i-t$曲线下的面积给出（图10.3.2 c）：

$$Q(t)=\int_0^t i(t)dt \tag{10.3.9}$$

控制电势下电解是实现整体电解的最有效的方法，因为电流永远维持在电流效率为100%时的最大值（对于一定的电解池条件）。应当注意，电解速度与$C_O^*(0)$无关，因此，电解0.1M的O溶液和$10^{-5}M$的O溶液，在相同的E，A，V和m_O值下，应当要求同样的时间。

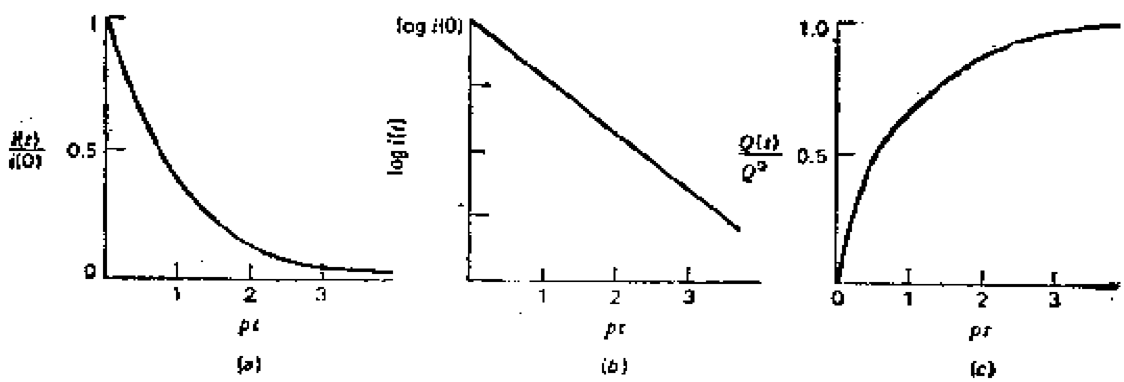


图 10.3.2 （a）在控制电势电解时的电流-时间曲线（以无因次形式表示）。（b）$\log i(t)$对t，（c）Q对t

10.3.2 电重量法

通过在电极上选择性沉积，然后称重来测定金属是最古老的电分析方法之一〔克鲁克香克（Cruikshank）(1801)；吉布斯（W. Gibbs）(1864)〕。在控制电势方法中，固体电极的电势调节到所期望的电镀反应能发生而其它不溶性物沉积的反应不发生时的电势。

电重量法的灵敏度受到限制是由于在测定电极本身和电极加上沉积物这两个重量之间的微小差别中的困难造成的。这种技术同样

要求洗涤和干燥电极，当然也就限定电极反应是形成不溶性物质的。由于这些原因，许多电重量测定由电量法取代（见10.3.4节），但是在不能得到100%的电流效率的情况除外。

电重量测定同样要求光滑和牢固的金属镀层和沉积物。沉积物的物理特性取决于溶液中金属离子的形式，溶液中能吸附的表面活性剂的存在和一些尚不能完全理解的其它因素。读者要想详细讨论这些因素可以参阅文献14到16和一些电镀的书籍[17]。一般说来，从络离子溶液中得到的沉积物常常比只含有水型的溶液中得到的要光滑。例如，在含CN^-介质〔含$Ag(CN)_2^-$〕的Ag^+溶液中得到的沉积物比在硝酸盐介质中得到的光亮。表面活性剂（“光亮剂”）的加入，诸如动物胶，常常会改善沉积物。曾经报道过，有机添加剂有时被金属沉积物吸留，致使出现电重量分析的正偏差。当沉积是在控制电势的条件下完成时，这种偏差显然不大。沉积时有氢气析出也会使沉积物较粗糙。在很高的电流密度下得到的沉积物比低电流密度下得到的附着性差且粗糙。

用电重量法对某些金属进行的典型测定及其沉积电势列于表10.3.1中。电重量法的方法和应用的详细讨论可在文献（1，3，18，19）中得到。

10.3.3 电 分 离

在电化学分离中，期望一种金属（M_1）能定量地沉积在固体电极上或汞电极上，而第二种金属（M_2）不发生显著的沉积。10.2.1节所涉及电解的完全度是电势的函数的原则是可用的。因此为了使M_1完全沉积（即≥99.9%）成为汞齐，在$V_{H_g}=V_l$时$E \leq E^{0\prime}_{1} - 0.18/n_1$V〔在25°下，这里$E^{0\prime}_{1}$是$n_1$电子还原的形式电势〕。为了使$M_2$完全不沉积（即≤0.1%），$E \geq E^{0\prime}_{2} + 0.18/n_2$V。因此，形式电势之间的分离必须至少是$0.18(n_1^{-1}+n_2^{-1})$（图10.3.3）。如果$|E^{0\prime}_{2} - E^{0\prime}_{1}|$小于此值，则99.9%水平的分离是不能做到的。在这种情况下，就要改变支持电解质，或是改变一个或两个金属的络合物，这样常会改善分离。能成功地进行分离的电势范围，最好是在

表 10.3.1　在不同介质中铂电极上各种金属的沉积电势

（伏相对SCE）①

金属	支持电解质				
	0.2*M* H_2SO_4	0.4*M*NaTart⑤ + 0.1*M*NaHTart⑥	1.2*M*NH_3 + 0.2*M*NH_4Cl	0.4*M*KCN + 0.2*M*KOH	EDTA + NH_4OAc②
Au	+0.70	(+0.50)④	—	−1.00	+0.40
Hg	+0.40	(+0.25)④	−0.05	−0.80	+0.30
Ag	+0.40	(+0.30)②	−0.05	−0.80	+0.30
Cu	−0.05	−0.30	−0.45	−1.65	−0.60
Bi	−0.08	−0.35	—	(−1.70)④	−0.60
Sb	−0.33	−0.75	—	−1.25	−0.70
Sn ③	—	—	—	—	—
Pb	—	−0.50	—	—	−0.65
Cd	−0.80	−0.90	−0.90	−1.20	−0.65
Zn	—	−1.10	−1.40	−1.50	—
Ni	—	—	−0.90	—	—
Co	—	—	−0.85	—	—

① 由文献 3 中的表改编。
② 5克NH_4OAc+200mlH_2O(pH≈5)；[EDTA]:[金属]=3:1。
③ 锡可以由Sn(II)在HCl或HBr介质中沉积。
④ 所得之金属沉积物不适合做电重量分析。
⑤ NaTart为酒石酸钠。
⑥ NaHTart为酒石酸氢钠。

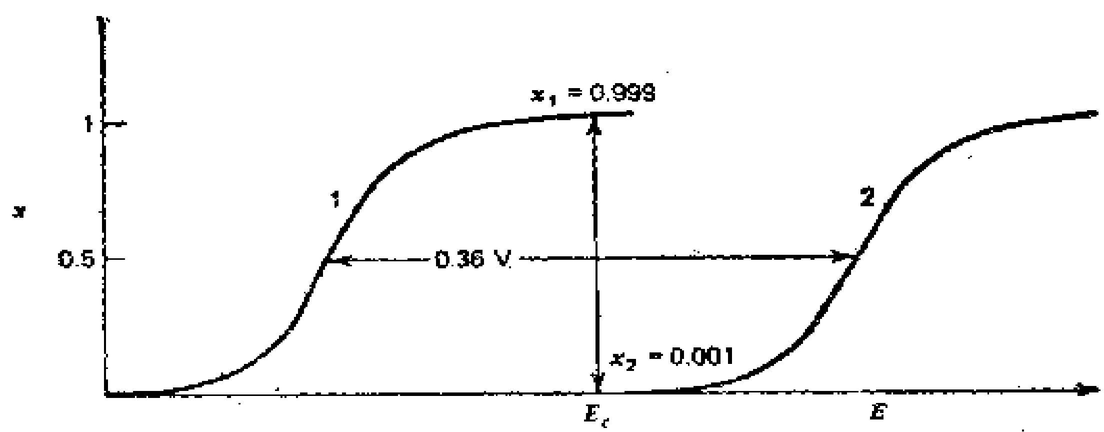


图 10.3.3　在汞电极上M_1和M_2金属完全分离的条件；$n_1=n_2=1$

与所讨论的分离时的相同条件下（浓度、支持电解质，温度），在一个微电极上测定 $i-E$ 曲线而确定。

虽然电重量分析很少用汞电极，但这个电极却常常用于电分离。可以沉积在汞电极上的一些金属示于图10.3.4。

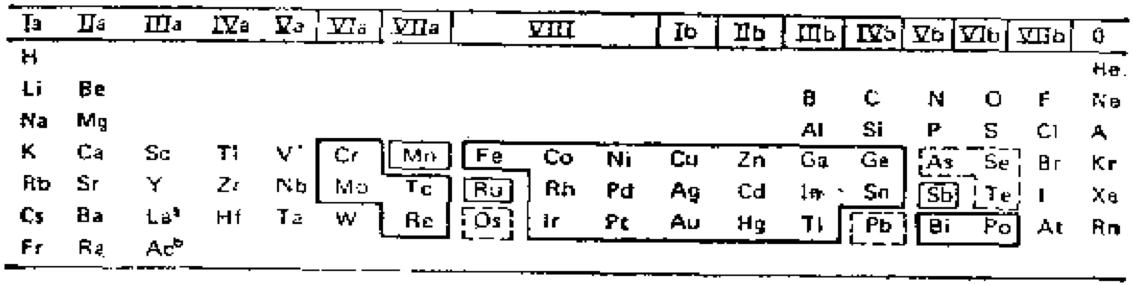


图 10.3.4 在汞上沉积的金属。〔引自J. A. Maxwell and R. P. Graham, *Chem. Revs*, 46, 471(1950).〕

注：黑实线所包之元素是在汞电极上可以沉积的。虚线所包之元素可以定量地从电解液中分离，但不能定量沉积于汞中。浅实线所包之元素是不能完全分离的。

a 包括58到71号元素（报道过铜和铱部分地沉积）。

b 包括90到103号元素

10.3.4 电量法测量

在控制电势电量法中，电解消耗的总电量用来确定被电解物质的量。为了进行电量法测量，电极反应必须满足下列要求：(a)必须已知化学计算数；(b)必须是单一反应，至少没有不同化学计算数的副反应；(c)必须在接近100%的电流效率下进行。这些要求类似于一般滴定法中对滴定反应的要求，但是电量滴定的名称一般仍保留于恒电流电量法中(见10.4.2节)。

恒电势电量法中所用设备的框图示于图10.3.5中。所用的恒电势仪通常输出功率是100W(例如，1A100V或5A20V)。虽然电化学恒电势仪是过去使用过的，但是现代采用运算放大器控制电路和固体输出器件的全电子恒电势仪是很有用的。它们使用方便而且有较快的响应时间（见第十三章)。电解时监控电流通常用长图记录仪进行，这样一来，可以确定基底电流和观察电解的完成。$i-t$ 曲线的形状可以判断电极反应机理，也可以判断仪器出现的问题。

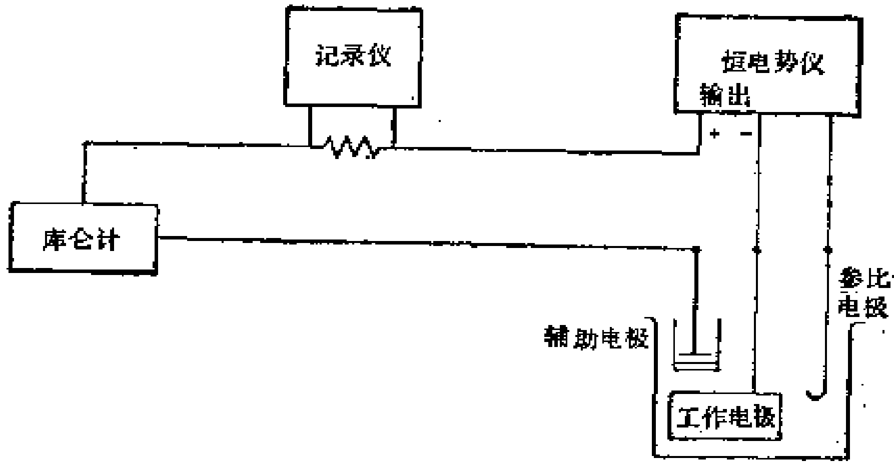


图 10.3.5 典型的控制电势电量法设备框图。〔引自A. J. Bard and K. S. V. Santhanam, *Electroanal. Chem*, 4, 215(1970).〕

例如，如果电解以后的最终电流是恒定的，但大大高于只有支持电解质时的预电解基底电流的话，则电解产物的反应可以再生出原始物料或别的电活性物质（见11.6节）。这种迹象还表示从辅助电极室有物料漏过。如果在电解开始时电流在一般的指数衰退以前的一定时间保持恒定（图10.3.2a），则恒电势仪的输出电流或电压对于电解条件（电极面积，C_0^*，电解池电阻，搅拌速度）不能把工作电极维持在所选的电势。

有许多不同类型的电量计可以使用。以前使用的是化学型的（重量，滴定和气体等型）。这些可以直接联系到化学初级标准（例如银库仑计），并且具有高的准确度和精确度。但是，它们使用不方便而且费时间，现在已很少使用了。基于有时作为电流测量记录仪一部分的球-盘积分器的电化学电量计也不常用了，它由运算放大器的积分电路或数字电路所取代（诸如电压到频率的转换器和计数器等）。这样可以直接给出库仑的读数（或者如果需要的话也可以是当量），也可以在电解时记录Q－t曲线，见图10.3.2c。对于简单的电解来说，这个曲线的形状直接由（10.3.7）和（10.3.9）式得到

$$Q(t)=\frac{i(0)}{p}(1-e^{-pt})=Q^0(1-e^{-pt}) \qquad (10.3.10)$$

式中Q^0是电解完成时（$t\to\infty$）的Q值，它由下式给出

$$Q^0 = nFN_O = nFVC_O^*(0) \qquad (10.3.11)$$

式中N_O表示初始存在的O的总摩尔数。方程式（10.3.11）恰恰是法拉第定律的表述，是任何电量分析法的基础。

控制电势电量法在分析中有许多用途。作为电重量测定基础的许多电沉积反应也可以用在电量法中。但是某些电重量测定也可在电极反应的电流效率小于100%的时候应用，例如在固体电极上镀锡。当然，电量测定也可以以生成可溶性产物或气体的电极反应为基础（例如Fe(Ⅲ)到Fe(Ⅱ)的还原，I^-到I_2的氧化，N_2H_4到N_2的氧化，芳香硝基化合物的还原）。涉及控制电势电量分析的许多综述可在文献（1，19～21）中见到。表10.3.2给出了某些典型的应用。

控制电势电量法对于研究电极反应机理，以及在预先不知道电极面积或扩散系数的情况下确定电极反应的n值也是很有用的方

表 10.3.2 典型的控制电势的电量法测定

物质	工作电极	支持电解质①	控制电势 V（相对SCE）	总反应
Li	Hg	0.1MTBAP(CH_3CN)	−2.16	Li(Ⅰ)→Li(Hg)
Cr	Pt	1$M$$H_2SO_4$	+0.50	Cr(Ⅵ)→Cr(Ⅲ)
Fe	Pt	1$M$$H_2SO_4$	+0.20	Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ)
Zn	Hg	2$M$$NH_3$ 1$M$$(NH_4)_2$Citrate	−1.45	Zn(Ⅱ)→Zn(Hg)
Te^{2-}	Hg	1MNaOH	−1.60	Te^{2-}→Te
Br^-	Ag在Pt上	0.2$M$$KNO_3$(MeOH)	0.0	Ag+Br^-→AgBr
I^-	Pt	1$M$$H_2SO_4$	+0.70	$2I^-\to I_2$
U	Hg	0.5$M$$H_2SO_4$	−0.325	U(Ⅵ)→U(Ⅳ)
Pu	Pt	1$M$$H_2SO_4$	+0.70	Pu(Ⅲ)→Pu(Ⅳ)
抗坏血酸	Pt	0.2M 邻苯二甲酸盐缓冲剂，pH6	+1.09	氧化$n=2$
DDT	Hg		−1.60	还原$n=2$
芳香烃	Hg或Pt	0.1M TBAP(DMF)		还原Ar→$Ar^{\bar{\cdot}}$
芳香硝基化合物	Hg	0.5MLiCl(DMSO)		还原$ArNO_2\to ArNO_2^{\bar{\cdot}}$

① 除指明外，都以水为溶剂。

法。（应注意，在伏安法中，如果 n 是由极限电流确定的话，D 和 A 一般是必须知道的。为了由电势测量来确定 n，要求了解反应的可逆性。）但是，由于电量测定的时标（约10～60min）至少比伏安法要长1～2个量级，电子传递以后的均相化学在伏安法测定中不会有什么影响，可是在电量法中它的干扰就很重要（见第十一章）。例如，讨论以下反应序列：

$$O + e \rightleftharpoons R \qquad (10.3.12)$$

$$R \rightarrow A \quad (\text{慢，} t_{1/2} \approx 2 \sim 5\text{min}) \qquad (10.3.13)$$

$$A + e \rightarrow B \quad (A\text{的还原比O电势正}) \qquad (10.3.14)$$

例如在液氨中（0.1MKI作为支持电解质）碘硝基苯（$O = IPhNO_2$）还原时就是这个序列。在伏安法实验中（诸如在50到500mV/sec扫描速度下的循环伏安法）一电子反应生成自由基阴离子（$R = IPhNO_2^{\overline{\cdot}}$），它在这样的时标下是稳定的。但是控制电势-电量还原中，还原为1小时时，n 值达到2。此时，自由基阴离子失去一个I^-生成能在这个电势下还原（到 $B = {}^-{:}PhNO_2$）的自由基，然后它质子化形成硝基苯。

10.4 控制电流的方法

10.4.1 控制电流电解的特征

如前（10.3.1节）所述，在控制电流条件下整体电解的过程可以从 i-E 曲线的讨论中考察（图10.4.1）。只要所施之电流 i_{app} 小于在给定本体浓度下的极限电流 $i_l(t)$，电极反应就有100%的电流效率。由于电解的进行，O的本体浓度$C_O^*(t)$要下降，$i_l(t)$ 要下降（与时间呈线性）。当

$$C_O^*(t) = \frac{i_{app}}{nFAm_O} \qquad (10.4.1)$$

$i_{app} = i_l(t)$。在较长的时间下，$i_{app} > i_l(t)$，电势就要移到一个新的更负的数值，这时就有附加的电极反应发生，由这个反应贡献额外的电流 $i_{app} - i_l(t)$。于是电流效率下降到100%以下。由于这个电势

足够负，以致于O→R的还原是在物质传递所控制的平阶，故O的电解就象是在控制电势条件下那样进行。因此，这个反应的电流贡献将要指数下降，象（10.3.7）式那样（图10.4.2）。如果i_{app}大于初始的极限电流，O的电解速度将与控制电势条件下进行的还原完全相同，只是电流效率低得多而已。〔有时，恒电流电解稍快于近乎相同条件下的控制电势电解，因为在电解时析出的气体（诸如氢或氧），导致电极表面上的有力的搅拌，得到较大的物质传递速度（即有较大的m_O）。〕恒电流分离的选择性明显地要比相应的控制电势方法差得多，因为在电解的某一时刻电势必然要移到更负的区域，于是有新的电极反应发生，例如，第二种金属沉积出来。避免干扰反应的一种方法应当是使i_{app}小于初始i_l的1%（对于99%电解完全率），以便有99%的O应在电势发生移动以前被还原。但是这种方法导致电解的时间过于长。有时采用的另一种方法，这就是用一种“阴极去极剂”加入到溶液中去。这种物质比任何干扰物质都容易被还原（即是在不太负的电势下）。例如，在Pb(Ⅱ)存在下Cu(Ⅱ)的还原（图10.4.3）；如果NO_3^-加到溶液中去，它将在Pb(Ⅱ)还原发生以前优先被还原，这将能防止铅随着铜的沉积。在这种场合，可以说NO_3^-起着阴极去极剂的作用。（去极剂这一名词意味着这种物质用

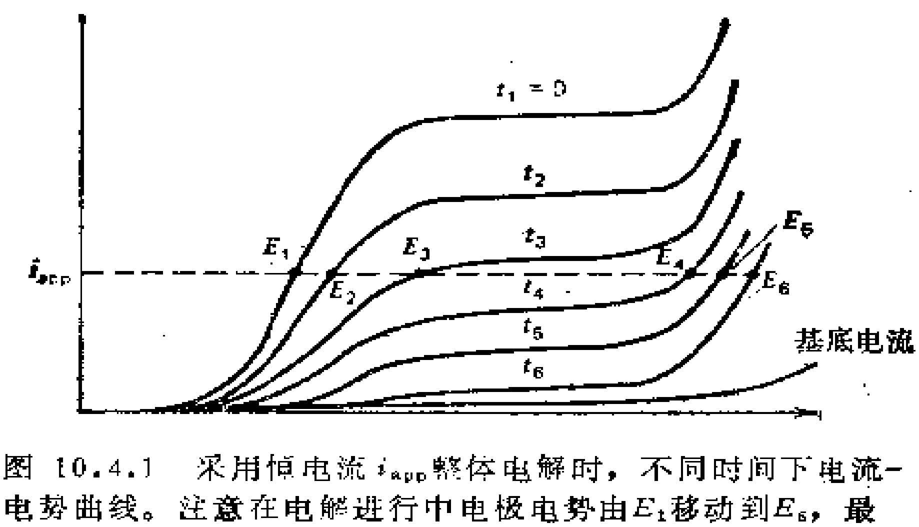


图 10.4.1　采用恒电流i_{app}整体电解时，不同时间下电流-电势曲线。注意在电解进行中电极电势由E_1移动到E_6，最大的移动发生在$i_{app}=i_l$（曲线3）

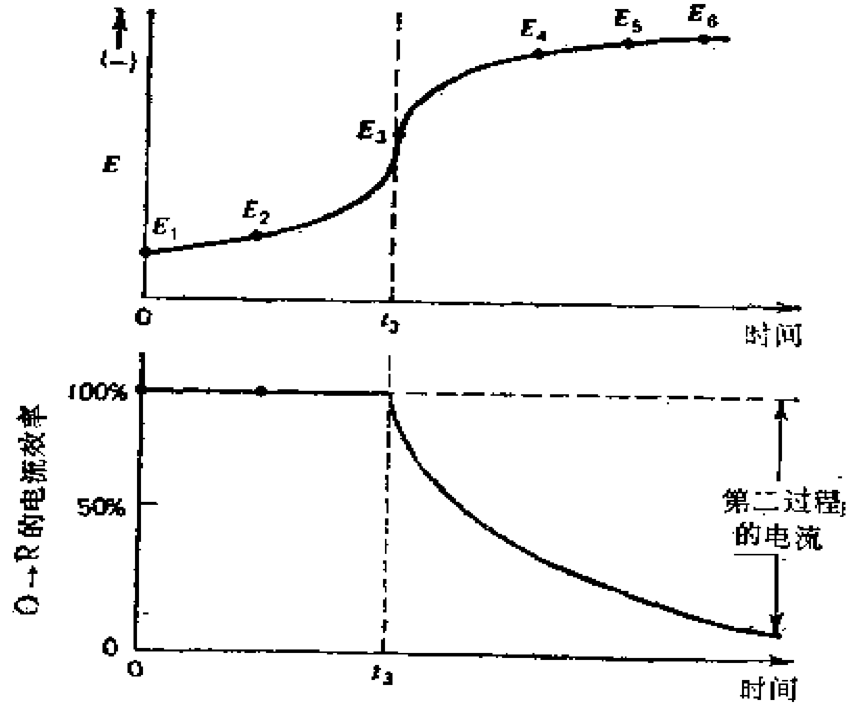


图 10.4.2　图10.4.1中所述之电解的电势和电流效率

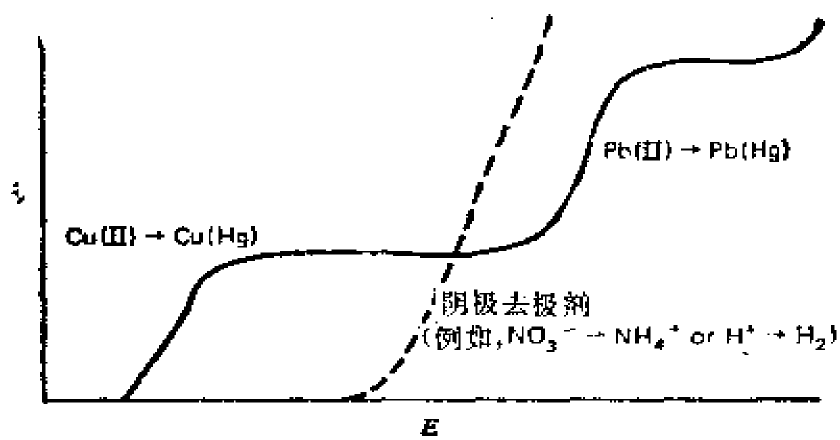


图 10.4.3　限制工作电极向负电势移动和防止在铜分离时铅和铜共沉积的阴极去极剂作用的i—E曲线示意图

其自身的还原作用把电势固定在一定的所期值。)氢离子常常也起去极剂的作用。

通常，除了使用较简单的设备这一点以外，控制电流电解比控制电势的方法并没有什么优越性。由于合适的恒电势仪容易购到，因之控制电流的方法在分析和制备电解中并不经常使用。在大规模的电合成或电分离时，使用很高的电流，尤其在流动体系中，反应物源源不断地加入电解池而产物也不断地移除，恒电流方法简单是其最大的优点。这时在某种程度上，控制工作电极的电势可以用调整溶液流速而达到。

10.4.2 电量方法

恒电流电量法之所以有吸引力，是因为稳定的恒电流源很容易装配，且电解时消耗的电量总数容易由电解的时间 τ 来计算

$$Q = i_{app}\tau \qquad (10.4.2)$$

但是，采用电量法来测定，所感兴趣的反应必须是以 100% 的效率进行。为了描述在恒电流方式中如何实现这一点，让我们讨论在 H_2SO_4 介质中在铂电极上把 Fe^{2+} 氧化到 Fe^{3+} 来测定 Fe^{2+}（图10.4.4）。如果把恒定电流施加于Pt阳极，则正如10.4.1节所述，当 Fe^{2+}进行氧化的 i_l远远低于 i_{app}时，电流效率应当低于100%，所施电流的一部分应当进行次级过程（例如氧的析出）。但是如果当Fe^{2+}直接氧化的电流效率低于 100% 时，向溶液中加入 Ce^{3+}，其次的过程是 $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e$。如此产生的 Ce^{4+} 有助于氧化在本体溶液中的残余Fe^{2+}，它是一个快速反应

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (10.4.3)$$

于是一些 Fe^{2+} 间接地氧化到 Fe^{3+}，Fe^{2+} 氧化的滴定效率就得以维持。这有些象 Ce^{4+} 对 Fe^{2+} 的一般滴定，这样可以达到真正的当量点。由于此种原因，这种技术通常称为库仑滴定（电产生的滴定剂 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+}）。应当指出，必须采用某种终点检定技术（象普通滴定所要求的）指示Fe^{2+}氧化的完全程度，因为无论是工作电极的电流还是电势都不能很好地作为反应进行的指示者。

对于电量媒介物或者滴定剂（如Ce^{4+}）的要求是产生高的电流效率和与要测定的物质（Fe^{2+}）的反应既迅速又完全。在某些情况

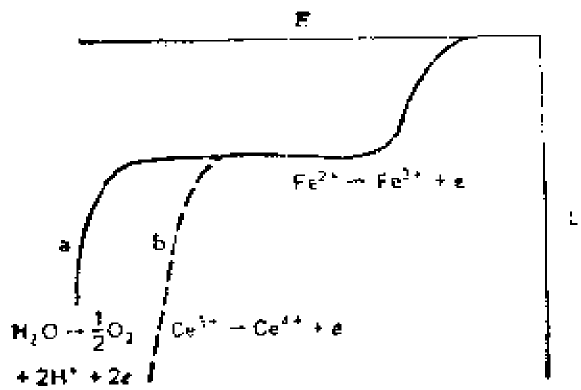
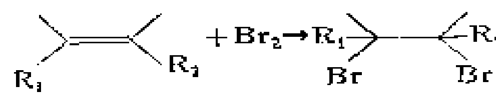


图 10.4.4 在1M H_2SO_4中有过量的Ce^{3+}存在（曲线b）和无过量Ce^{3+}存在（曲线a）下，Fe^{2+}的i-E示意曲线

下，例如Fe^{2+}-Ce^{4+}滴定时，产生媒介物只是消耗总电量的一部分。在另一些情况下，如用电产生的Br_2（Br^-氧化产生）电量滴定烃类，全部电流都是用于产生媒介物，它再与要滴定的物质进行反应，即

$$2Br^-\rightarrow Br_2+2e \tag{10.4.4}$$



(10.4.5)

电量滴定中所用设备的框图示于图10.4.5。电解池由在独立室中的工作电极和辅助电极构成。终点的确定常常采用电测的方法（第10.5节）；因此，适用于具体的终点检测技术的指示电极也置于电解池中。恒电流源可以是简单的高电压（如400V）电源和一个电阻箱。只要可逆电解池电势和电解池电阻与所施电压和电路电阻相比不大时，就得到非常恒定的电流。基于运算放大器电路的电

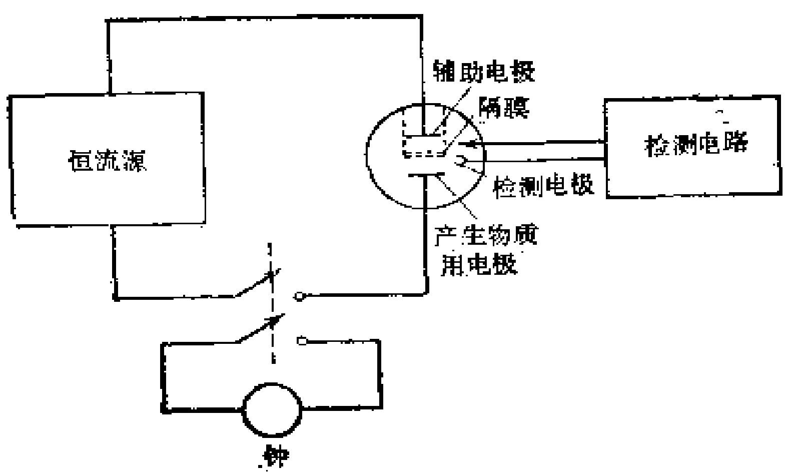


图 10.4.5 电量滴定的设备

子恒流源（恒安培仪或恒电流仪）也常被采用（见第十三章）。电流一通到电解池上，一个秒表就开始记时，于是总的电解时间就可以记录下来。典型的所施加电流在 10μA～200mA 的范围之内，滴定时间是10～100sec之间。

溶液的条件和终点检测体系通常按普通滴定的同样标准选择（例如，快速，固定，简单，完全的滴定反应和灵敏的终点检测）。用于产生滴定剂的电流密度范围，可以由支持电解质体系中有无滴定剂的先身（A）存在时的 $i-E$ 曲线来确定[22,23]（图 10.4.6）。对于滴定剂（B）产生的电流效率可以用如下的公式确定

$$\text{电流效率} = \frac{100T}{T+S} \qquad (10.4.6)$$

（假设 $A \pm ne \to B$ 不会影响基底的电解过程）可以把电流效率作为

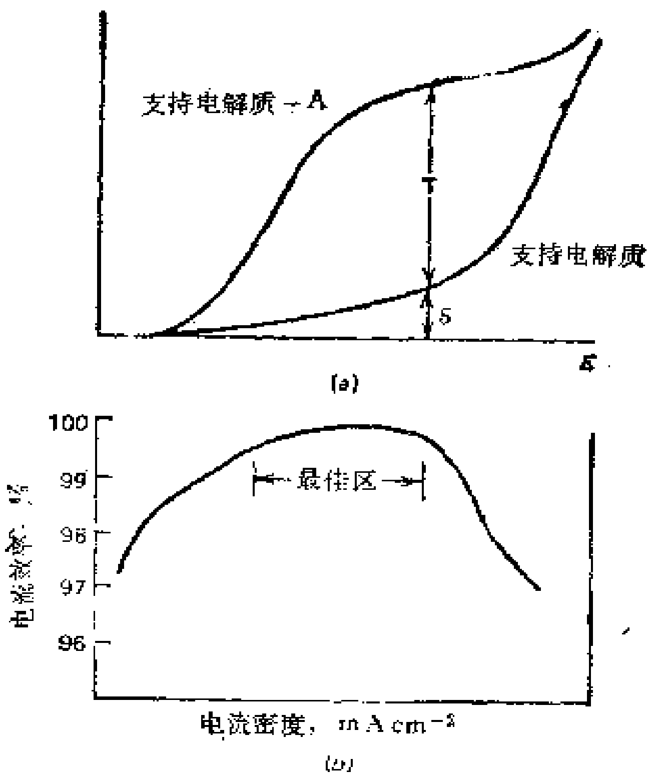


图 10.4.6 （a）用 $i-E$ 曲线确定在给定电流和电流密度下的电流效率。（b）对于电产生滴定剂时电流效率作为电流密度函数的典型曲线

电流密度的函数作图，由图可以确定产生滴定剂的最佳区域。所用电流的选择要考虑被测定物质的量和合适的电解时间。然后计算电极面积以给出所需的电流密度。例如，要测定 0.1μequiv 的物质要求约 10^4μC，或是 100μA·100sec。于是，如果最佳产生用的电流密度是 1 mA-cm^{-2}，则产生用的电极面积应是0.1cm^2。

电量滴定可以用于许多不同类型的测定，其中有酸-碱滴定，沉淀，络合，以及氧化还原滴定。某些典型实例列于表10.4.1。电

表 10.4.1 典型的电产生滴定剂和电量滴定测定的物质

电产生的滴定剂	电产生用电极和溶液	典型的被测定物质
		氧化剂
溴	Pt/NaBr	As(Ⅲ)，U(Ⅳ)，NH_3，烯烃，苯酚，SO_2，H_2S，Fe(Ⅱ)
碘	Pt/KI	H_2S，SO_2，As(Ⅲ)，水(Karl Fischer)，Sb(Ⅲ)
氯	Pt/NaCl	As(Ⅲ)，Fe(Ⅱ)，各种有机物
铈(Ⅳ)	Pt/$Ce_2(SO_4)_3$	U(Ⅳ)，Fe(Ⅱ)，Ti(Ⅲ)，I^-
锰(Ⅲ)	Pt/$MnSO_4$	Fe(Ⅱ)，H_2O_2，Sb(Ⅲ)
银(Ⅱ)	Pt/$AgNO_3$	Ce(Ⅲ)，V(Ⅳ)，$H_2C_2O_4$
		还　原　剂
铁(Ⅱ)	Pt/$Fe_2(SO_4)_3$	Mn(Ⅲ)，Cr(Ⅵ)，V(Ⅴ)，Ce(Ⅳ)，U(Ⅵ)，Mo(Ⅵ)
钛(Ⅲ)	Pt/$TiCl_4$	Fe(Ⅲ)，V(Ⅴ，Ⅵ)，U(Ⅵ)，Re(Ⅷ)，Ru(Ⅳ)，Mo(Ⅵ)
锡(Ⅱ)	Au/$SnBr_4$(NaBr)	I_2，Br_2，Pt(Ⅳ)，Se(Ⅳ)
铜(Ⅰ)	Pt/Cu(Ⅱ)(HCl)	Fe(Ⅲ)，Ir(IV)，Au(Ⅲ)，Cr(Ⅵ)，IO_3^-
铀(Ⅴ)，(Ⅳ)	Pt/UO_2SO_4	Cr(Ⅵ)，Fe(Ⅲ)
铬(Ⅱ)	Hg/$CrCl_3$($CaCl_2$)	O_2，Cu(Ⅱ)
		沉淀剂和络合剂
银(Ⅰ)	Ag/$HClO_4$	卤化物离子，S^{2-}，硫醇
汞(Ⅰ)	Hg/$NaClO_4$	卤化物离子，黄原酸盐
EDTA	Hg/$HgNH_3Y^{2-}$①	金属离子
氰化物	Pt/$Ag(CN)_2^-$	Ni(Ⅱ)，Au(Ⅲ，Ⅰ)Ag(Ⅰ)
		酸　和　碱
氢氧离子	Pt(−)/Na_2SO_4	酸，CO_2
氢离子	Pt(+)/Na_2SO_4	碱，CO_3^{2-}，NH_3

① Y^{4-}是乙二胺四乙酸根阴离子。

量滴定的范围和性质的详细叙述在文献19和24～26中给出。电量滴定比用标准溶液的普通滴定有许多优点：(a) 不用超微容量技术就可以测定很少量的物质。例如，采用$i_{app}=10\mu A$和$t=100sec$的滴定是很容易的，它相当于$n=1$的10^{-8}mol左右或者几微克可滴定的物质。(b)无需制备标准溶液或储存它。无需采用初级标准进行标定。(c) 可以使用那些由于有挥发性或反应性的不稳定或使用不方便的物质作为滴定剂，例如，Br_2, Cl_2, Ti^{3+}, Sn^{2+}, Cr^{2+}, Ag^{2+}和卡尔·费希尔 (Karl Fischer) 试剂。(d) 很容易实现自动化，因为控制电流和检测时间要比控制滴定管的阀门和记录体积容易。(e) 可以遥控（例如分析放射性物质），以及容易在惰性气氛下进行 (f)在滴定时没有稀释效应，使终点的确定较为简单。另一些广泛的应用领域是可以用于流动分析过程的连续电量滴定。此时，用于产生的电流不断地调整以保持电产生的滴定剂稍过剩于在进入的液体或气体样品中能与其反应的物料。用于产生的电流的大小是被滴定物的瞬时浓度的量度[27,28]。电量滴定法在色谱检测中也用以测定均相反应速度[29]。

10.5 电终点测定[30～35]

10.5.1 分　类

用电的方法确定普通滴定的终点和10.4节所述的电量法相同。这些方法通常包括测定指示电极的电势（电势法）或测定指示电极电路中所通过的电流（安培法）。进一步分类是根据被测电极的本性。它可以是不极化的（即参比电极），也可以是两个极化电极。于是对于电势法来说它有：(a) $i=0$，一个极化电极（常规电势法）；(b)施加恒定电流，一个极化电极（“一电极电势法”）；(c) 施加恒定电流，两个极化电极（“两电极电势法”）。与此类似，我们对于安培法可以列出 (a) 施以恒定电势，一个极化电极（“一电极安培法”）；(b)施以恒定电势，两个极化电极（“两电极安培法”）。极化电极或指示电极可以是任意稳态伏安法电极，例如，DME，在搅

动溶液中的微铂电极，RDE 等等。参比电极通常是低电阻电极，诸如带有低阻接界的SCE，因此用一般的小电流，iR降不大，可以使用两电极体系（三电极电势法和安培法体系也是可行的，不过很少用)。滴定曲线（E或i对滴定分数f）的形状和特点依赖于在滴定时不同点上指示电极的$i-E$曲线。这些曲线依赖于在一定的f值下的溶液组成和溶液中不同偶的可逆性。

10.5.2 滴定中电流-电势曲线

让我们探讨一下用Ce^{4+}滴定Fe^{2+}的反应

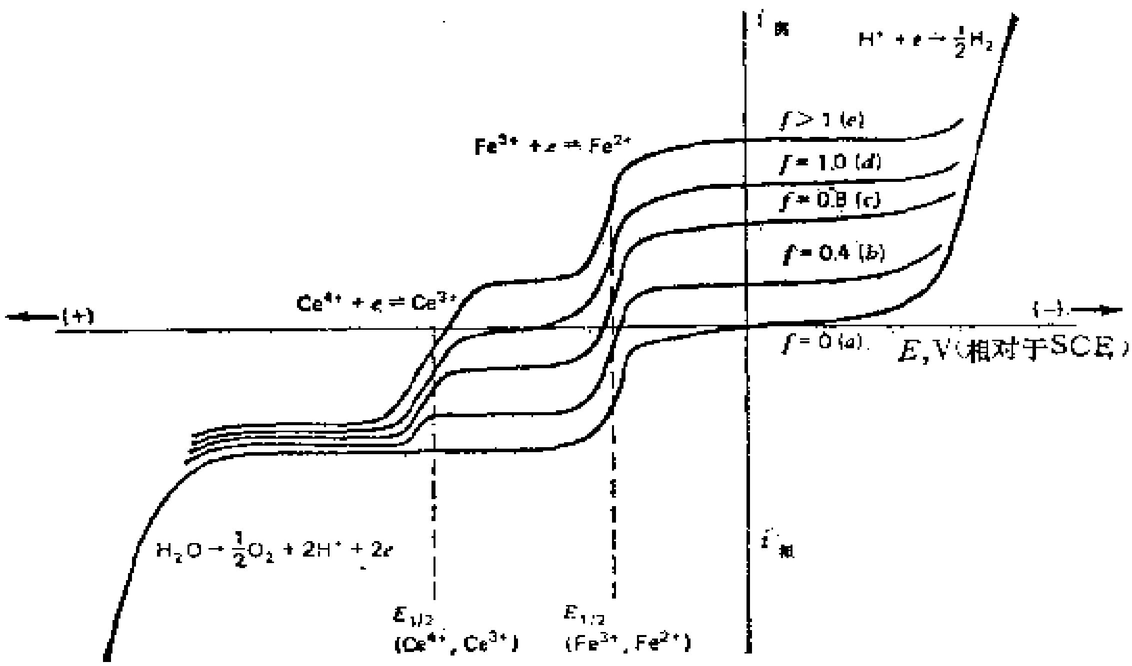


图 10.5.1 用Ce^{4+}滴定Fe^{2+}时，在不同的Fe^{2+}被滴定分数f下铂电极上得到的电流-电势曲线。(a)$f=0$，只有$Fe^{2+} \to Fe^{3+}$的阳极波可见。(b)，(c)，(d)$0<f\leqslant 1$；溶液含Fe^{2+}，Fe^{3+}和Ce^{3+}。可观察到Fe^{3+},Fe^{2+}偶的合成波以及$Ce^{3+} \to Ce^{4+} + e$的阳极波。(e)$f>1$；溶液含Fe^{3+}，Ce^{3+}和Ce^{4+}。可观察到Ce^{4+}，Ce^{3+}偶的合成波和$Fe^{3+} + e \to Fe^{2+}$的阴极波（这些曲线相当于暂态伏安技术得到的曲线，例如RDE或搅拌溶液中微电极。很显然它们是理想化了。(引自J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry,"第二版改绘的。)

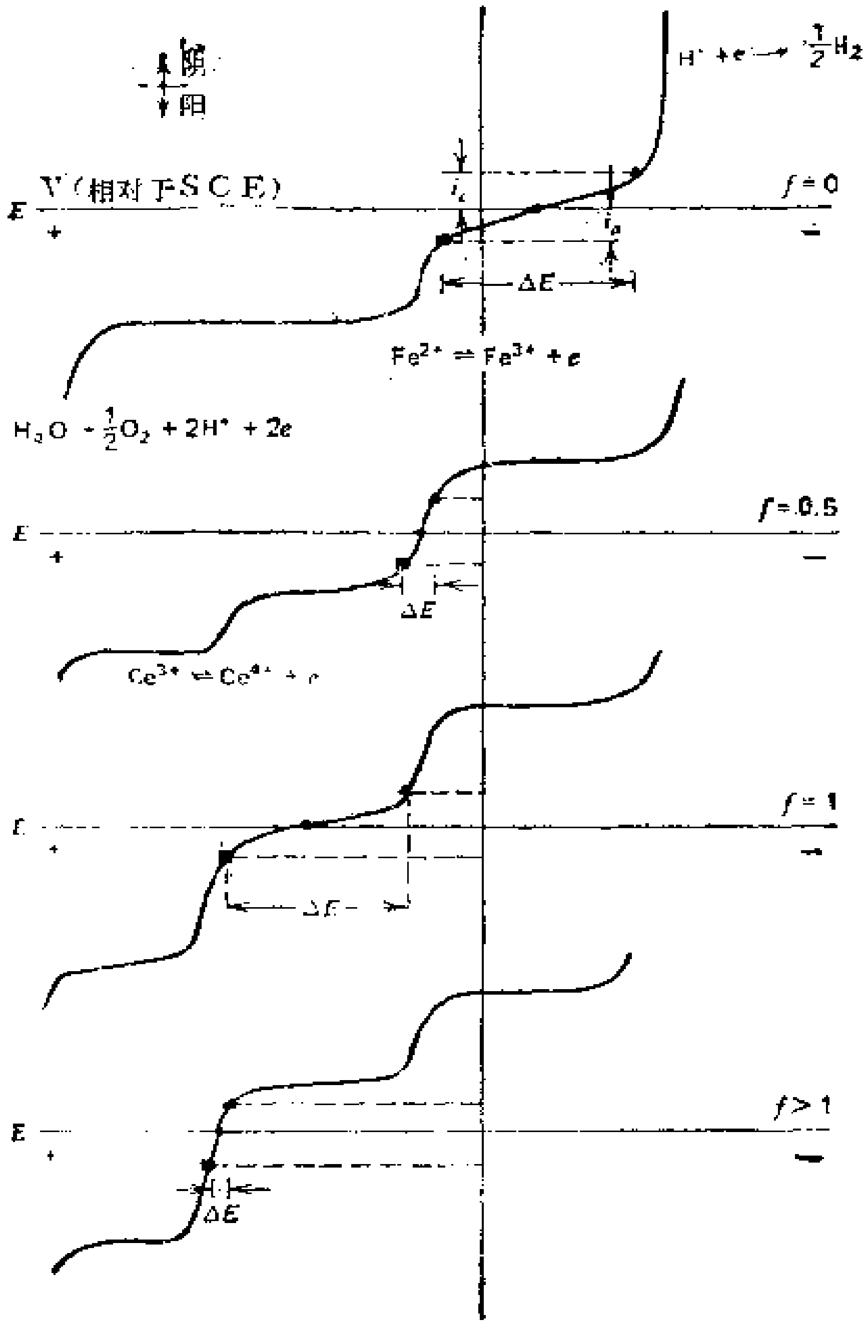


图 10.5.2 用Ce^{4+}滴定Fe^{2+}时在不同滴定分数f下，铂电极上的电流-电势曲线。(*a*)在零电流时(●)；(*b*)在施加小的阴极电流i_c时(▲)；(*c*)在施加小的阳极电流i_a时(■)，指示电极上达到的电势（相对SCE）。(在滴定中所用的实际电流应大大小于此图所示，这里为了清楚而加以夸大。)

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (10.5.1)$$

假定这是一般的滴定，溶液初始含有Fe^{2+}，加入Ce^{4+}滴定剂。但是为了简化，我们忽略稀释效应。Fe^{3+}/Fe^{2+}和Ce^{4+}/Ce^{3+}两个偶在微铂电极上都近乎可逆。在不同的f值（f=加入的Ce^{4+}摩尔数/初始存在的Fe^{2+}摩尔数）所得之示意$i-E$曲线示于图10.5.1。初始（$f=0$），电解池中只含Fe^{2+}，只有Fe^{2+}氧化的阳极波能观察到。随着滴定的进行（$0<f<1$），溶液含Fe^{2+}，Fe^{3+}和Ce^{3+}，而过了当量点（$f>1$）溶液含Fe^{3+}，Ce^{3+}和Ce^{4+}。不同的电势法和安培法的滴定曲线可由这些$i-E$曲线导出。

10.5.3 电　势　法

一电极电势法是在开路或者在给指示电极施加一个小的阳极或阴极电流下，相对参比（不极化）电极测定指示电极的电势。在Fe^{2+}–Ce^{4+}溶液中，将三种可能性示于图10.5.2，最终滴定曲线示于图10.5.3。$i=0$的曲线（a）是普通的电势滴定曲线，表示溶液的平衡电势（E_{eq}）作为f的函数。当有小的阳极电流加在指示电极上时，在一定的f下所测之电势稍微的正于E_{eq}〔曲线（c）〕。当施以小的阴极电流时，电势负于E_{eq}〔曲线（b）〕。如果施加的电流足够小，在有电流时的E对f的滴定曲线的跳跃与E_{eq}对f曲线的仅稍有变化。在施加电流（或有极化电极）时，电势法测定终点的优点是在这些条件下达到稳定的电势有时比开路时要迅速些。这在一些不可逆偶参加下滴定时确实如此。在这些情况中，滴定曲线的形状将与可逆反应所显示的稍有不同。这留给读者作为练习（见习题10.3）。

两电极电势法是在有小的恒定电流施于其上时，测定两个极化（即指示）电极之间的电势差。两个电极一般用同一种材料，且有大致相同的尺寸。通过阴极的电流（i_c）必然等于通过阳极的电流（i_a），每一个电流都有恰当的$i-E$曲线所规定的那个电流密度下的电势。如果这些电极一样，每一个都可用相同的$i-E$曲线，电势差ΔE就可由象图10.5.2所给出的那样一组$i-E$曲线而得。

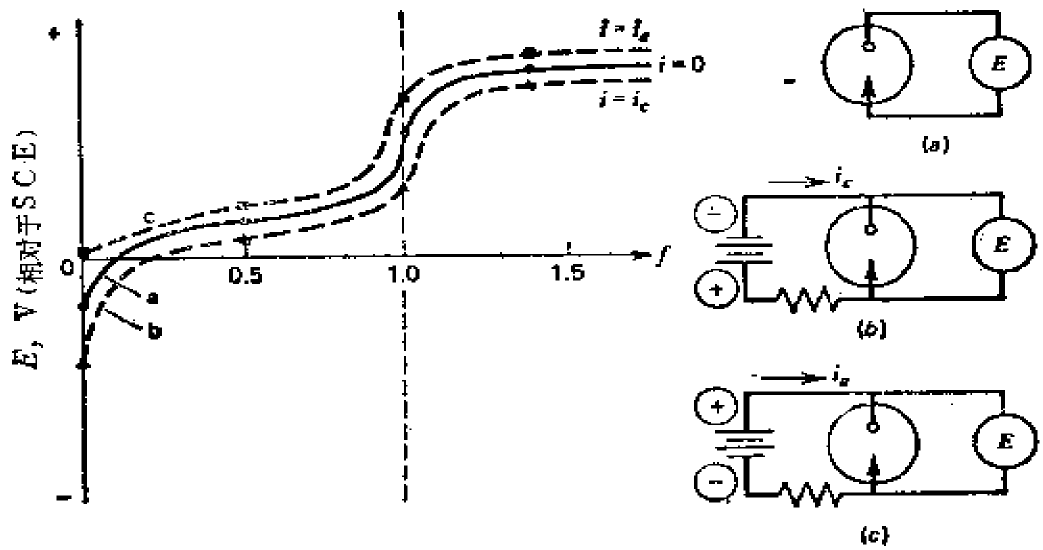


图 10.5.3 铂指示电极对SCE(参比)的电势滴定曲线，所施电流为：曲线a，—●—，0；曲线b，---▲---，i_c；曲线c，----■----，i_a。曲线上的点对应于图10.5.2。与这些终点检测方法对应之电路也于(a)到(c)中描述。电表E假设有高输入阻抗，电池-电阻的结合是使所施电流完全恒定

Fe^{2+}-Ce^{4+}滴定的两电极电势曲线，既可以由一电极电势曲线（图10.5.3）之间的差值而得，也可以由图10.5.4给出的 $i-E$ 曲线本身而得。终由点 ΔE 上的峰表示。象一电极电势法那样，如果在指示电极上其中一个偶表现为不可逆行为，其响应将会不同。

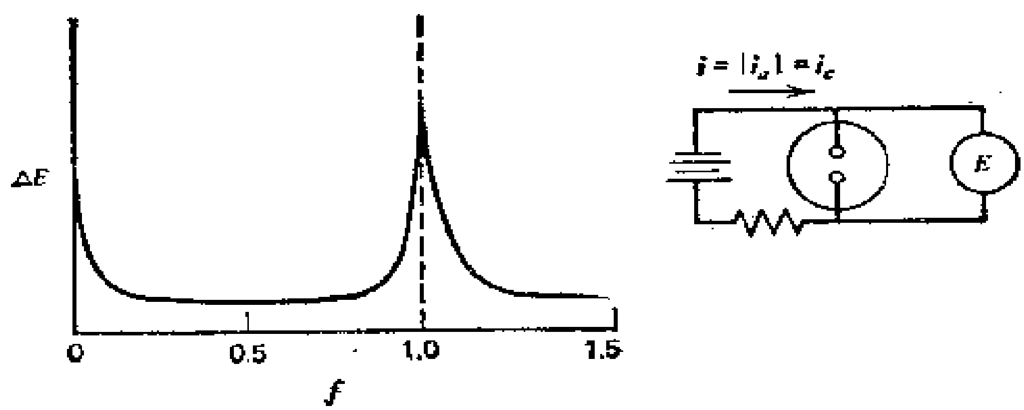


图 10.5.4 在Fe^{2+}-Ce^{4+}滴定中两电极电势法检测的滴定曲线。假定 $i = |i_a| = i_c$ 电流通过两个相同的铂电极。（见图10.5.2和10.5.3）

10.5.4 安 培 法

一电极安培法是把指示电极的电势维持在相对参比电极一个恒定值，把电流作为 f 的函数来测定。再讨论一下Ce^{4+}-Fe^{2+}的滴定，但是这时指示电极的电势维持在Fe^{2+}氧化的 $i-E$ 曲线的平阶段(图10.5.5上E_1)。滴定时的电流示于图10.5.6。在此滴定中，在 $f=1$ 处电流由阳极变为阴极。应当注意，对于这个滴定来说，把指示电极电势维持在E_1区域是得到有用的滴定曲线的唯一办法❶。如果指示电极维持在别的电势，一般说有用的滴定曲线是得不到的。

另一种类型的滴定曲线常在生成不溶性物质的一电极安培法中观察到。让我们讨论一下用重铬酸盐根据以下反应滴定Pb^{2+}

$$Pb^{2+}+Cr_2O_7^{2-}\rightarrow PbCr_2O_7 \qquad (10.5.2)$$

用 DME为指示电极，采样的电流（最大)-电势曲线示于图10.5.7，在两个不同电势下，指示电极的最终滴定曲线示于图10.5.8。

两电极安培法是用两个指示电极在它们之间施加一个恒定的小电势。因为它们是同一电流回路，一个电极上的阳极电流必然等于另一个电极上的阴极电流。在滴定保持 $i_c=|i_a|$ 时，每一电极的电势将要发生移动。例如，对于 Fe^{2+}-Ce^{4+} 的滴定，用两个铂电极维持在电势差ΔE(～50mV)（图10.5.5)，滴定曲线示于图10.5.9。

两电极安培滴定曲线的形状与滴定剂和被滴液体系的电极反应可逆性密切相关。例如，如果被滴的是可逆电极反应（如 I_3^-/I^-)，滴定剂电极反应是不可逆的（如$S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$)，滴定曲线的形状如图10.5.10。在这种类型的滴定中，滴定曲线有时叫“死停”终点，因为在终点电流完全降到零，并且维持在零的数值下。终点的这种形式用在某些最早的安培滴定中；事实上，它的发明和使用比这些滴定的理论基础的建立要早。我们把另一些不同情况的结果，包括可逆偶和不可逆偶作为滴定剂和被滴定物时的滴定曲线的完成留给读者（电势法和安培法）。

---

❶ 除非不同物质（诸如 Fe^{2+}和Fe^{3+}对Ce^{3+}和Ce^{4+}）的物质传递系数相差很多（见习题10.9)。

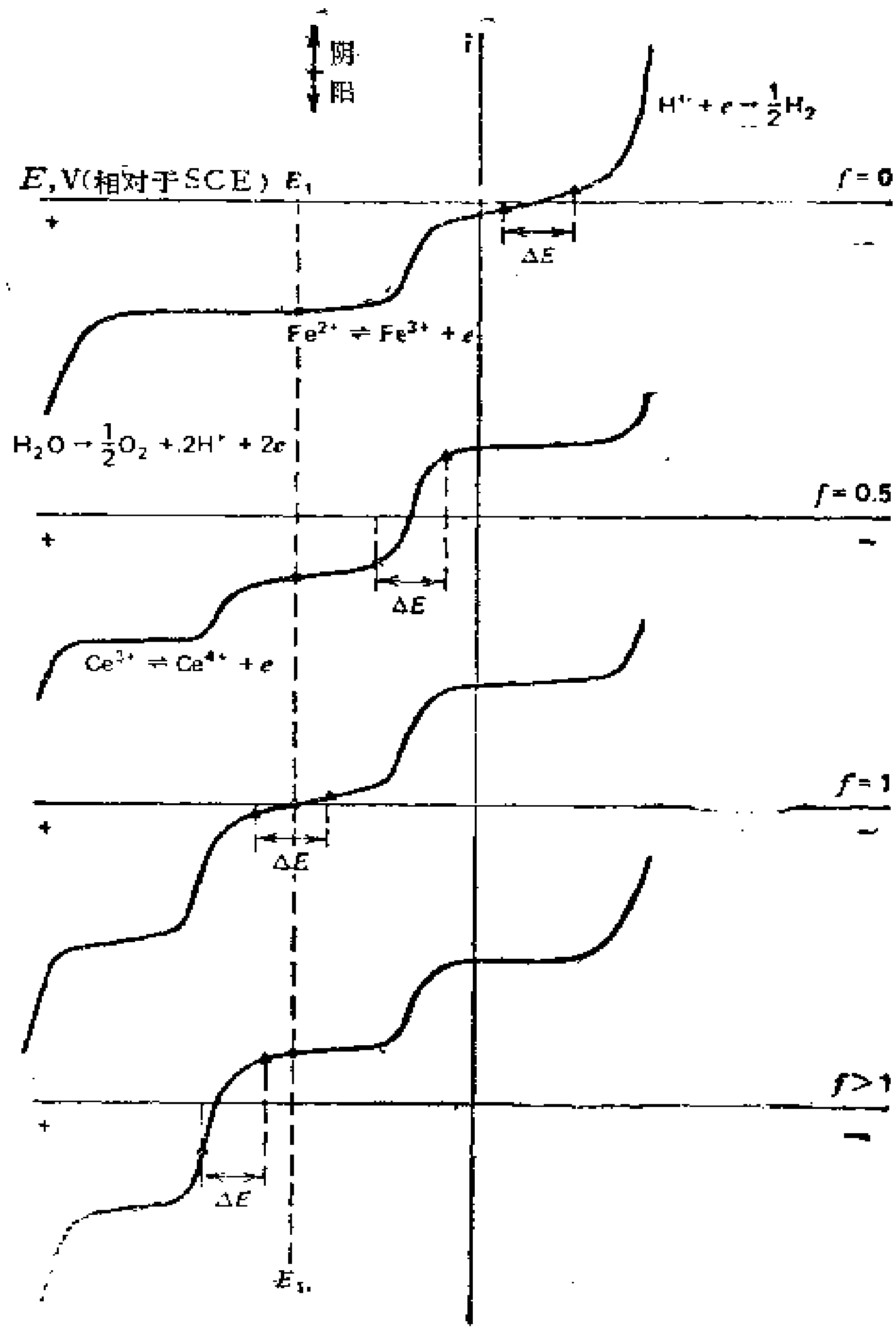


图 10.5.5 用 Ce^{4+}滴定 Fe^{2+}时。在不同滴定分数 f 下。铂电极上电流-电势曲线（a）是指示电极在电势 E_1所得之电流（●）。（b）是当两相同指示电极维持电势差ΔE恒定时所得之电流（▲）

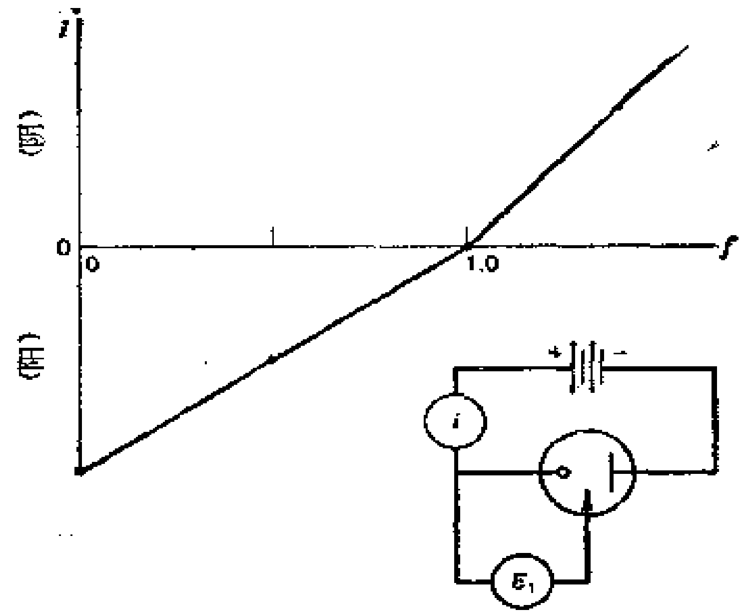


图 10.5.6 用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时，铂电极维持在 E_1 下（见图 10.5.5）（忽略稀释作用）一电极安培滴定曲线

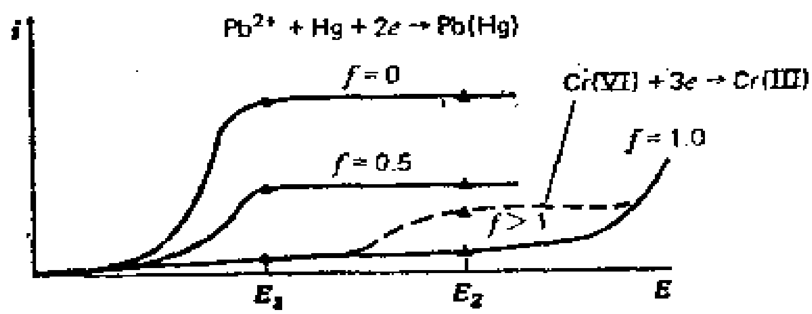


图 10.5.7 用 $Cr_2O_7^{2-}$ 滴定 Pb^{2+} 时，DME上电流-电势曲线（只示出极大电流的轮廓线）。注意，虽然 $Cr_2O_7^{2-}$ 在热力学上较 Pb^{2+} 更容易还原，但反应速度慢，Cr(Ⅵ)的曲线在较负的电位才显出来

电量滴定的安培滴定曲线将与所述的常规滴定曲线有所不同，因为通常一个偶有很大的过剩。例如，在用电产生的 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时，Ce^{4+} 将在一开始就以比 Fe^{2+} 大得多的浓度下存在。多组元体系的滴定可以用类似的方式来处理。在所有情况中，曲线都可以由滴定时所得之 $i-E$ 曲线的分布中导出。

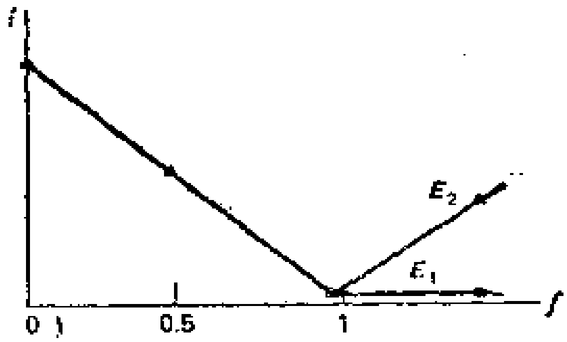


图 10.5.8 用$Cr_2O_7^{2-}$滴定Pb^{2+}时，DME指示电极维持在E_1或E_2电势下（见图10.5.7）一电极安培滴定曲线

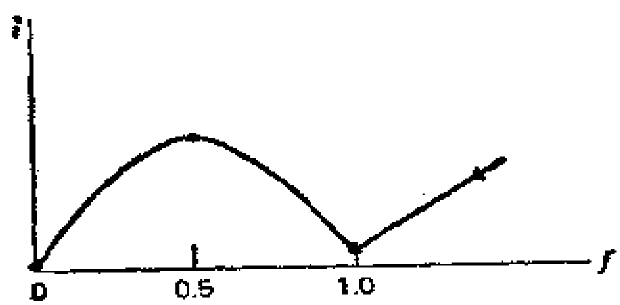


图 10.5.9 用Ce^{4+}对Fe^{2+}进行两电极安培滴定，在两个铂指示电极间施以恒定的电势差ΔE(见图10.5.5)

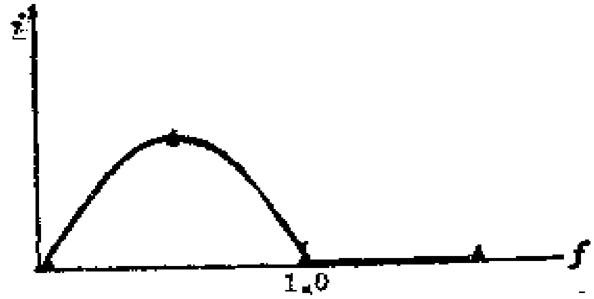


图 10.5.10 "死停"（两电极）安培滴定，一个偶表现为可逆的i-E行为，而滴定剂不可逆（如$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$）

10.6 流 动 电 解

10.6.1 序

整体电解的另一种方法是流动电解法，此时要进行电解的溶液连续地流过一个多孔的大面积工作电极[36]。这种方法可以给出高的效率和迅速的电解作用，在所用溶液量特别大时尤为方便。流动法用于工业电解过程（诸如由废液中消除一些金属，如铜），也用于电合成，电分离和电分析中。流动电解的电解池（图10.6.1）包括一个大面积的工作电极，例如可以由细目的金属网或者导电材料的床（诸如石墨或玻璃碳粒，金属屑或粉）构成。如果不需要有隔离的电解槽，象在金属沉积中那样，辅助电极和工作电极之间可以用一简单的隔板绝缘。需要隔离的电解槽要求较复杂的隔离物（多孔玻璃或陶瓷，离子交换膜），以及仔细放置辅助电极和参比电极以减小iR降。这些电解槽的设计要有高的效率，以及最小的电极长度和最大的流动速度。

10.6.2 数 学 处 理[37]

让我们探讨一个长度为L(cm)，断面积为A(cm^2)的流体透过的多孔电极，将此电极浸入流动速度为v(cm^3/sec)的液流中（图10.6.2）。液体的线流速U(cm/sec)由下式给出

$$U=\frac{v}{A} \tag{10.6.1}$$

在电极上完成的反应为 $O+ne\rightarrow R$，其总电流为$i(A)$，并假定电流效率为100%。O的引入浓度是$C_O(\text{in})$，且假定$C_R(\text{in})$为零。在引出处，浓度为$C_O(\text{out})$和$C_R(\text{out})$。在通过电极后由O到R的总转化率为i/nF(mol/sec)或i/nFv(mol/cm^3)。如果R是已转化的O的一个分数（$R=0$，未转化；$R=1$，100%转化），则

$$C_O(\text{out})=C_O(\text{in})(1-R) \tag{10.6.2}$$

$$C_R(\text{out})=C_O(\text{in})R \tag{10.6.3}$$

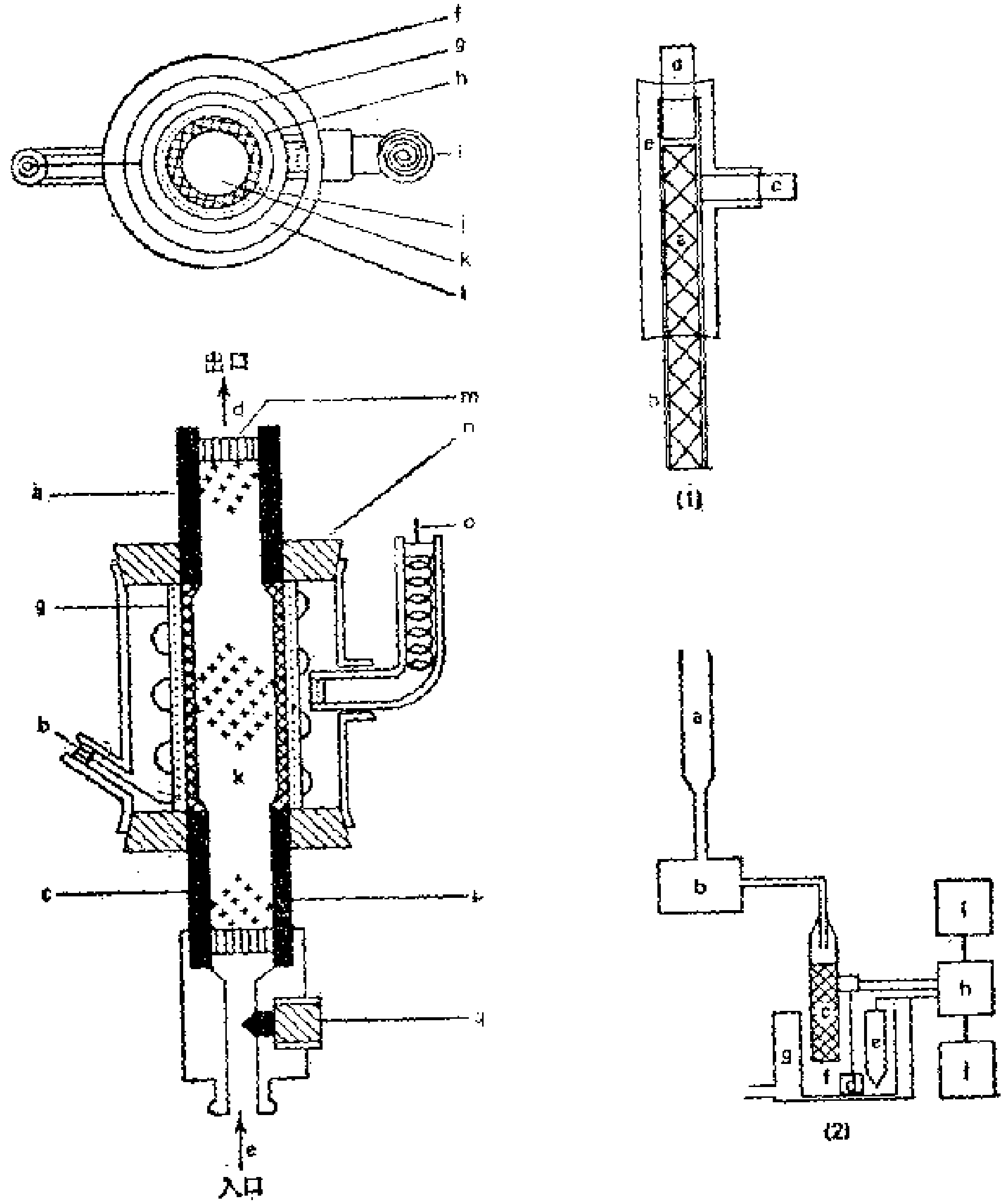


图 10.6.1 流动电解电解池。左：电解池用玻璃碳粒为工作电极 (k)，银辅助电极 (g)，Ag/AgCl 参比电极 (o, i)用多孔玻璃隔板 (h)。另一组件 (a, c) 是工作电极导电体；(b) 辅助电极导电体；(d) 溶液出口；(f) 玻璃或塑料管；(i, p)多孔炭管；(1) 饱和KCl溶液；(m)玻璃棉；(n) 硅橡胶。〔引自T. Fujinaga and S. Kihara, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6, 223 (1977)。〕右：电解池用网状玻璃碳(RVC)（商标），导电的泡沫型材料有几种孔率。(1)(a)RVC圆柱，(b)热缩管，(c)石墨棒针，(d)玻璃管，(e)玻璃和环氧树脂支架。(2) 整个设备示意图。(a)溶液贮罐，(b)泵，(c)RVC电极，(d)铂电极，(e)SCE参比电极，(f)流出溶液贮罐，(g)溢流汇集器，(h)恒电势仪，(i)记录仪，(j)数字电压表。〔引自A. N. Strobl and D. J. Curran, *Anal. Chem.*, 51, 353(1979)。〕

$$C_O(\text{out}) = C_O(\text{in}) - \frac{i}{nFv} \qquad (10.6.4)$$

$$R = \frac{i}{nFvC_O(\text{in})} = 1 - \frac{C_O(\text{out})}{C_O(\text{in})} \qquad (10.6.5)$$

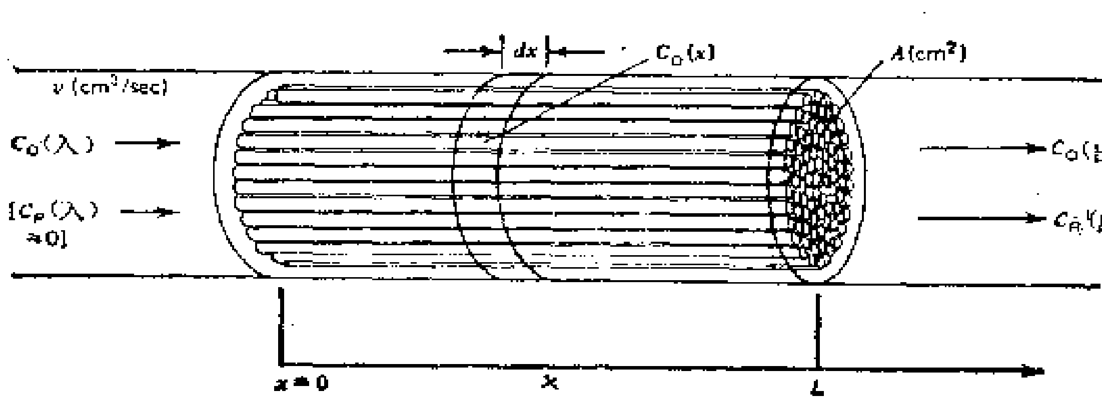


图 10.6.2 流动电解电解池工作电极示意图

我们希望得到一个表述电流对于流动速度和电极参数的表达式。电极的总内表面为所有孔的面积之和$a(\text{cm}^2)$，电极的总体积为$LA(\text{cm}^3)$。多孔电极常常用比表面 s 来表征，它是

$$s(\text{cm}^{-1}) = a(\text{cm}^2)/LA(\text{cm}^3) \qquad (10.6.6)$$

（见图10.6.3）。随着距离电极前沿面（$x=0$）越远，O的浓度不断下降，在给定位置上的局部电流密度$j(x)(A/\text{cm}^2)$随 x 在变化。在厚度为dx的小片中，净转化率是$j(x)sAdx/nF$(mol/sec)，在物质传递控制的极限电流条件下（见第1.4.2节）

$$j(x) = nFm_OC_O(x) \qquad (10.6.7)$$

在 x 处浓度的变化是

$$-dC_O(x)(\text{mol/cm}^3) = \frac{j(x)sAdx}{nFv} \qquad (10.6.8)$$

结合（10.6.7）和（10.6.8），则可得到

$$-\frac{dC_O(x)}{dx} = \frac{m_OC_O(x)sA}{v} \qquad (10.6.9)$$

$$\int_{C_O(\mathrm{in})}^{C_O(x)} \frac{dC_O(x)}{C_O(x)} = \frac{-m_O sA}{v} \int_0^x dx \qquad (10.6.10)$$

$$C_O(x) = C_O(\mathrm{in})\exp\left(\frac{-m_O sA}{v} x\right) \qquad (10.6.11)$$

3

$$j(x) = nFm_O C_O(\mathrm{in})\exp\left(\frac{-m_O sA}{v} x\right) \qquad (10.6.12)$$

电极总的电流则为

$$i = \int_0^L j(x) sA dx = nFm_O C_O(\mathrm{in}) sA \int_0^L \exp\left(\frac{-m_O sAx}{v}\right) dx$$

$$(10.6.13)$$

$$i = nFC_O(\mathrm{in})v\left[1 - \exp\left(\frac{-m_O sAL}{v}\right)\right] \qquad (10.6.14)$$

这就可以与（10.6.5）结合得出[37a]

$$R = 1 - \exp\left(\frac{-m_O sAL}{v}\right) \qquad (10.6.15)$$

物质传递系数m_O是流动速度U的函数，有时为

$$m_O = bU^a \qquad (10.6.16)$$

此处b是一个比例系数，a是一个常数(对于层流其值常常在0.33～0.5之间，对于湍流增加到近于1)。用这个方程式和（10.6.1），则方程式（10.6.14）和（10.6.15）有如下形式

$$i = nFAUC_O(\mathrm{in})[1 - \exp(-bU^{a-1}sL)] \qquad (10.6.17)$$

$$R = 1 - \exp(-bU^{a-1}sL) \qquad (10.6.18)$$

于是，转化效率R随着流动速度的减小和电极比表面和长度的增加而增加。由（10.6.11）式可以看出，O的浓度随着沿电极的距离作指数变化

$$C_O(\mathrm{out}) = C_O(\mathrm{in})\exp\left(\frac{-m_O sAL}{v}\right) \qquad (10.6.19)$$

局部电流密度$j(x)$在电极的前沿面最高，且随x按指数下降。

这些方程式也可以整理成能与一些整体电解的方程相比的形式。如果总的前沿表面上孔的空面积是a_p，则孔率ε可定义为（见

图10.6.3)

$$\varepsilon = \frac{a_p}{A} \qquad (10.6.20)$$

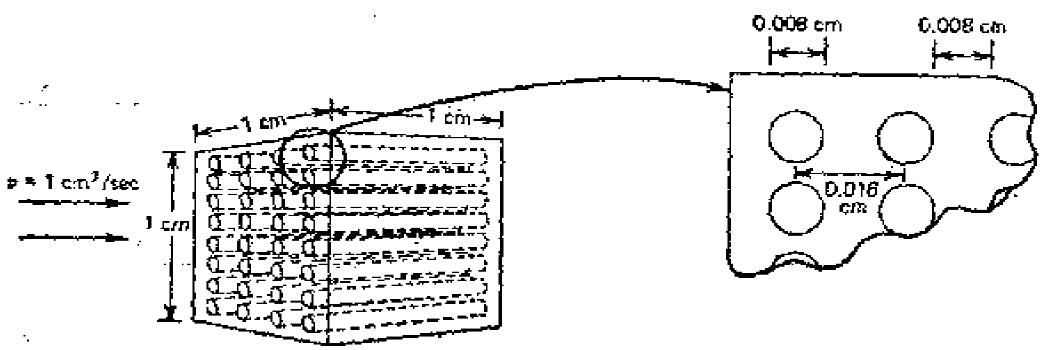


图.10.6.3 描述计算比表面s和孔率ε的理想多孔电极。所讨论的电极是1×1×1(cm) 的立方体，含有直孔，每个直径0.008cm，中心距0.016cm。在$1cm^2$表面上孔总数目$N \cong 3900$；每孔内表面$=2\pi rh=\pi(0.008cm)(1cm)=0.025cm^2$；电极总内表面$=(3900)(0.025cm^2)=98cm^2$；电极总体积$=1cm^3$；比表面$=s=98cm^2/1cm^3=98cm^{-1}$；每孔的断面积$=\pi r^2=5.0\times10^{-5}cm^2$；表面上总的空面积$=(3900)(5.0\times10^{-5}cm^2)=0.2cm^2$；孔率$=\varepsilon=0.2cm^2/1cm^2=0.2$。如果溶液速度$v=1cm^3/sec$，线流动速度$=U=1cm^3/sec/1cm^2=1cm/sec$。空隙速度$=W=1cm/sec/0.2=5cm/sec$

在液流中为U的线流动速度，在进入电极时提高到由下式给出的缝隙速度W

$$W = \frac{U}{\varepsilon} = \frac{v}{A\varepsilon} = \frac{v}{a_p} \qquad (10.6.21)$$

一个单元体积的溶液以这个速度流进孔，若它在$t=0$的时间进入电极，则在时间t它将有x距离，x由下式给出

$$x = Wt = \frac{Ut}{\varepsilon} \qquad (10.6.22)$$

因此这些方程式有时间项，于是把（10.6.22）式代入（10.6.11）式得到

$$C_O(t) = C_O(\text{in})\exp\left(\frac{-m_O s}{\varepsilon} t\right) \qquad (10.6.23)$$

这个公式与整体电解公式（10.3.6）有同样的形式，它为 $m_Os/\varepsilon = p$（比较一下 $p=m_OA/V$）。因此，电解池因数 p 随着物质传递速度增加和比表面增加及孔率下降而提高。在一定转化率 R 下所要求的多孔电极的长度可以由（10.6.15）式确定：

$$L = -\frac{v}{m_O sA}\ln(1-R) \qquad (10.6.24)$$

单元溶液通过电极所需的时间 τ（有时称为停留时间）由(10.6.22)和（10.6.24）式得出

$$\tau = \frac{L\varepsilon}{U} = p^{-1}\ln(1-R) \qquad (10.6.25)$$

得到多孔电极中电解效率的另一种简化方法[38]是考虑在半径为 r 的孔中心的O扩散到壁所需时间 t'：

$$t' \simeq \frac{r^2}{2D_O} \qquad (10.6.26)$$

通过孔长度为 L 的电极所需时间为〔见（10.6.21）和（10.6.22)〕

$$t = \frac{La_p}{v} \qquad (10.6.27)$$

如这个时间等于或大于 t'，就得到一个高转化率($R\approx1$)。使方程式（10.6.26）和（10.6.27）式相等，我们就能求得高转化率时所要求的流动速度必须满足的表达式：

$$v \leqslant \frac{2a_pLD_O}{r^2} \qquad (10.6.28)$$

例如，一个多孔银电极 $A=0.2\text{cm}^2$，$\varepsilon=0.5$，$L=50\mu\text{m}$，$r=2.5\mu\text{m}$，$D_O=5\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$，$a_p=\varepsilon A=0.1\text{cm}^2$，对于 $R\approx1$ 的最大流动速度是 $0.1\text{cm}^3/\text{sec}$，在电极中停留时间约为5msec。

这里所给出的简单处理是在极限电流条件下且忽略（a）在电极的和孔中溶液的电压降，（b）电子传递反应的动力学限制和（c）电流效率小于1的可能性可以用于求出高效流动电解的一般条件。如果考虑这些效应，则可见文献（39～41）。这些通常会造成方程式需要数值解。工作在 $R=1$ 的流动电解池，对于液流的连

续分析是方便的，因为它所量度的电流正比于被电解的物质的浓度，也就是说，根据（10.6.5）式，$C_O(\mathrm{in})=i/nFv$。由于这实际上是连续的电量分析它作为一种分析方法是独立的，并不要求标定或者了解物质传递参数，电极面积等等[42]。建立在流动分析基础上的色谱法也曾被叙述过[43]。此处以洗提色谱法为例，含有金属离子的试样注入流动电解的溶液流中，把多孔工作电极维持在恒定电势，金属离子沉积在这个柱子上造成一个电流-时间图〔在阴极极限条件下沉积见（10.6.23）〕，它可以测定金属离子量。把电势梯度施于多孔工作电极长度上的电解色谱法也是可行的。

10.6.3 双电极流动电解池

曾经有人把两个工作电极装入流动室中的流动电解池作过描述（图10.6.4 *a*）。这可以看作是与旋转圆环-圆盘电极的流动电量法等效的方法，在这里对流流动夹带着物质由第一个工作电极到第二个工作电极。它曾用作钚的电量分析，在此两个工作电极是玻璃碳颗粒的大型床，第一个电极用于调整钚的氧化态到简单的已知水平〔Pu(IV)〕，第二个电极用于电量分析〔Pu(Ⅳ)＋e→Pu(Ⅲ)〕[43]。这种类型的体系借助在第二个电极（检测电极）上电解（诸如R→O＋ne），也可以用来分析在第一个电极（产生电极）上产生的产物（诸如在O＋ne→R 的反应中）。在这种用途中，薄且高效的两个工作电极由一个小的间隙 g 分开。曾描述过的体系是多孔的银圆盘工作电极（平均孔径50μm），它们用厚200μm 的多孔聚四氟乙烯垫隔开[38]（图10.6.4 *b*）。在这种工作方式中，每个工作电极都配有自己的辅助电极和参比电极（这样就是六电极电解池），必须用两个独立的控制电势的电路。这些工作电极的特性是在(10.6.28)式之后直接给出的，已确定的高转化率的最大流速(～0.1cm^3/sec)可在草酸盐介质中，在一个工作电极上通过Fe(Ⅲ)还原到Fe(Ⅱ)用实验近似证实，并应注意到电流开始偏离在$R=1$时由(10.6.5)所预示的值。在此流动速度下，穿过间隙的转移时间约 40msec，就是在$R<1$的流动速度下，也可得到高的捕集效率（即$i_{检测}/i_{产生}$）。

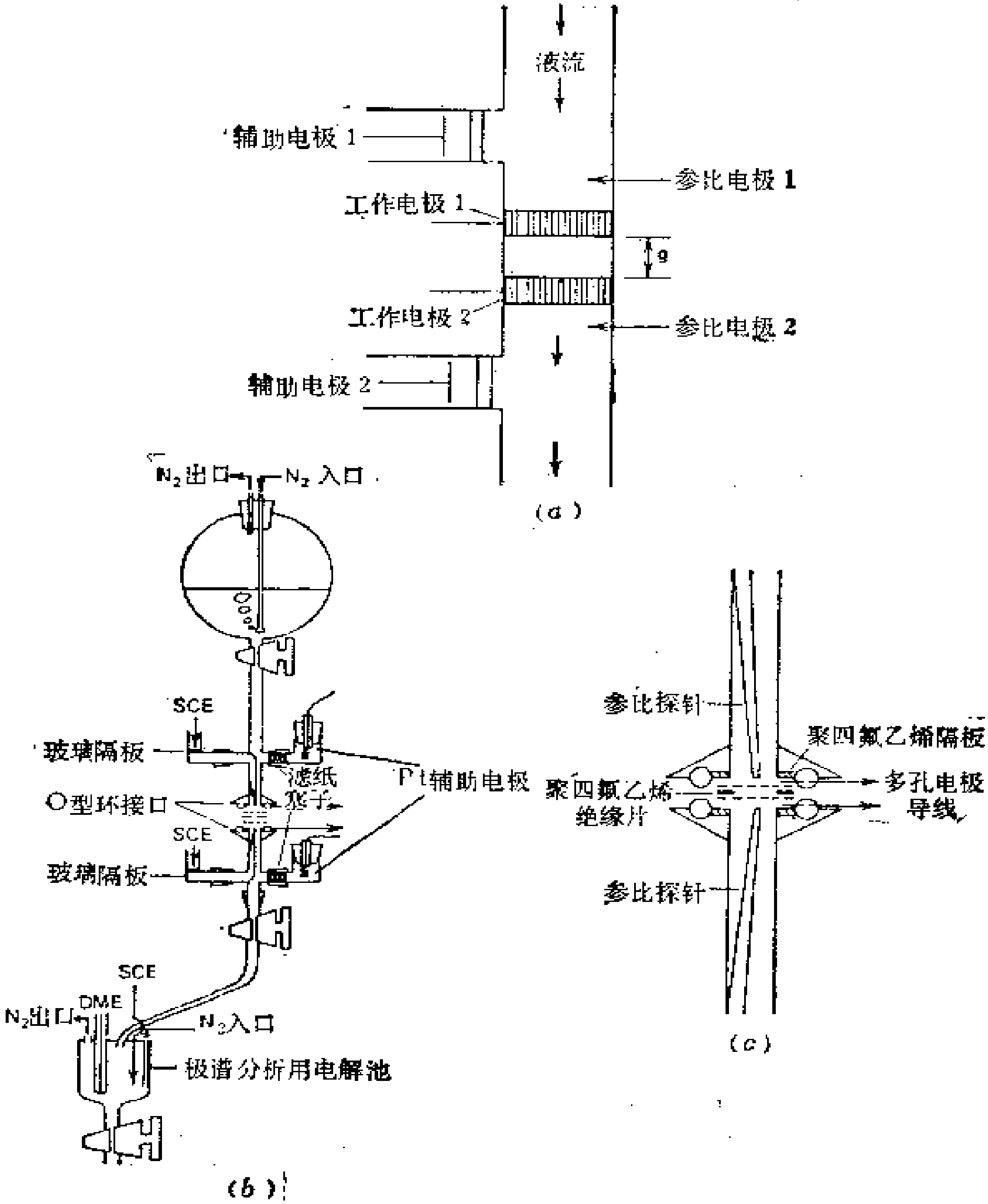


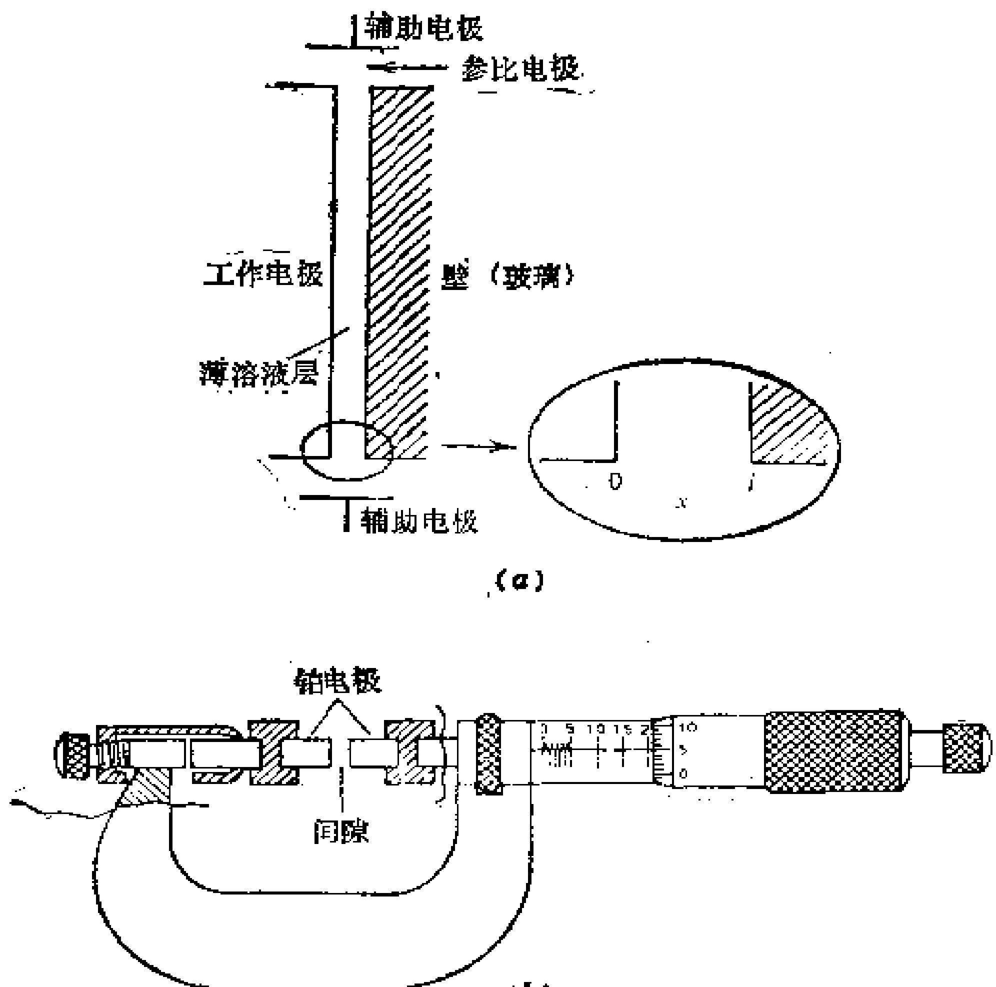
图 10.6.4 (a) 双电极流动电解池的示意表述。(b)实际完整的双电极流动电解池装置。溶液是靠重力由上边贮槽流下。有两个工作电极的电解池的“O形环接口”部以分离的形式绘出。有多孔银电极的这一部分的紧密结合图示于图(c)。〔引自J. V. Kenkel and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 54,47(1974).〕

一些作者认为这个值在研究与电子传递反应相耦联的均相反应时是有用的。例如，如果在产生电极上反应产物(R)要分解（如R→A)，则不仅是检测出的R氧化的电流较小，而且产物A也在流出物中存在，这可以用一些别的分析方法测定它。曾报道过这个电解池用于研究二乙基马来酸盐阴离子自由基在N,N-二甲基甲酰胺溶液中的异构化。

10.7 薄层电化学

10.7.1 序

实现整体电解条件以及大的A/V比的另一种办法，就是在没有

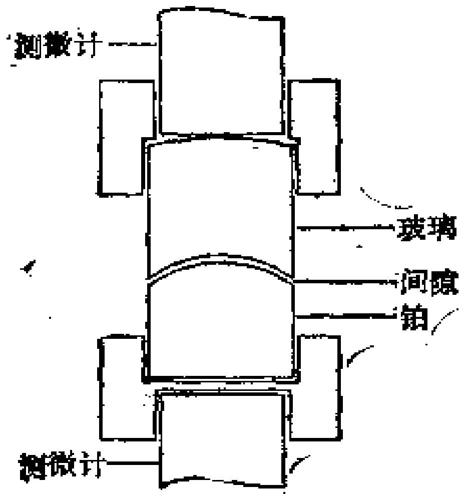


(a)

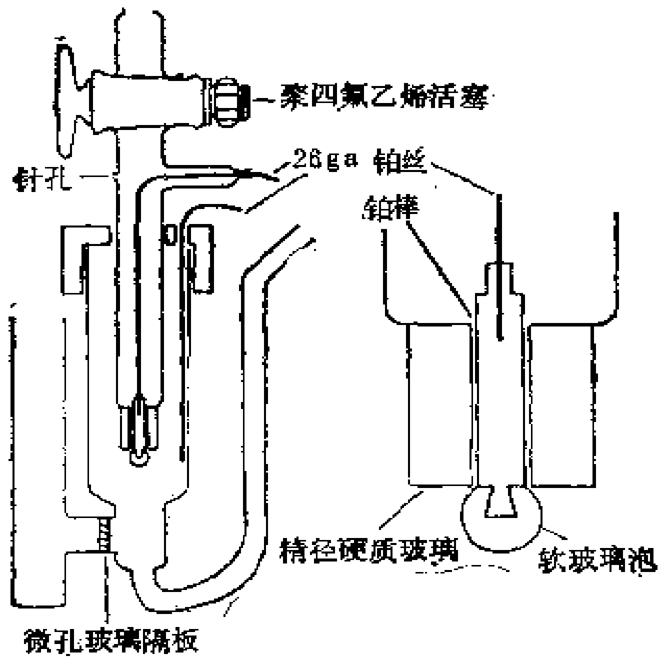
(b)

中4

283



(c)



(d)

5

图 10.7.1 (a) 单电极，薄层电解池示意图。(b)测微计，具有调节溶液层厚度的两电极薄层电解池。(c)是 (b) 的单电极电极部分详图。(d)毛细管单丝电极的薄层电极。溶液层包含在金属棒与精径孔毛细管内表面之间的小空间中。此层典型厚度为2.5×10^{-3} cm。金属棒要装入毛细管内，要高度对中，必要时在棒的每一端表面上装三个小凸缘。高度再现的冲洗和灌液是借助交替施加和泄放氮的压力。〔引自A. T. Hubbard and F. C. Anson, *Electroanal. Chem.*, 4,129(1970).〕

对流物质传递下降低V，这样把很小的溶液体积（几个μL）限制在电极表面的一个薄层内（2～100μm）。薄层电解池的示意图与某些典型的实际电解池的结构示于图10.7.1。只要电解池的厚度 l 在给定的实验时间内小于扩散层的厚度，即 $l \ll (2Dt)^{1/2}$，则电解池中的物质传递就可以忽略，从而得到特殊的整体电解方程式。在较短的时间内，在电解池中的扩散必须给予考虑。薄层电化学电解池首先在60年代初期得到利用，它的理论和应用在文献（44～49）中给予深入的评述。

10.7.2 电势阶跃（电量）法

让我们讨论两工作电极的薄层电解池（图10.7.1 b），由没有电流流过的 E_1 值电势阶跃到 E_2，此时反应 $O + ne \rightarrow R$ 非常完全，在电极表面O的浓度绝对为零。为了得到电流-时间行为和浓度分布就必须解扩散方程

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O\left(\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2}\right) \qquad (10.7.1)$$

其边界条件为

$$C_O(x,0) = C_O^* \qquad t=0;\ 0 \leqslant x \leqslant l \qquad (10.7.2)$$

$$C_O(0,t) = C_O(l,t) = 0 \qquad t>0 \qquad (10.7.3)$$

应当注意到，在此情况下5.2节中对类似实验所应用的半无限边界条件由在 l 处的 C_O 条件所取代❶。用拉普拉斯变换法解这些方程得到[48]

$$C_O(x,t) = \frac{4C_O^*}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{1}{2m-1}\right)\exp\left[\frac{-(2m-1)^2\pi^2 D_O t}{l^2}\right] \times \sin\frac{(2m-1)\pi x}{l} \qquad (10.7.4)$$

在稍长的时间下，浓度分布可以由只考虑 $m=1$ 的项而得到，因为在指数上的 $(2m-1)^2$ 因子，当 $m=2,3,\cdots,\pi^2 D_O t/l^2 \gg 1$ 时，该因子

❶ 对于薄层电解池其溶液限定于单工作电极和惰性界面之间时，象图10.7.1 a，在这样边界上的条件为 $[\partial C_O(x,t)/\partial x]_{x=l} = 0$。

仍可是一个不大的值。这样

$$C_O(x,t) \approx \frac{4C_O^*}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_O t}{l^2}\right) \sin\frac{\pi x}{l} \qquad (10.7.5)$$

典型的浓度分布示于图10.7.2 *a* 。电流总可以由下式得到

$$i(t) = nFAD_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad (10.7.6)$$

$$i(t) = \frac{4nFAD_O C_O^*}{l} \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left[\frac{-(2m-1)^2\pi^2 D_O t}{l^2}\right] \qquad (10.7.7)$$

或者在稍长的时间，

$$i(t) \approx i(0)\exp(-pt) \qquad (10.7.8)$$

且

$$p = \frac{\pi^2 D_O}{l^2} = \frac{\pi^2 D_O A}{Vl} = \frac{m_O A}{V}$$

$$m_O = \frac{\pi^2 D_O}{l} \text{和} i(0) = \frac{4nFAC_O^* m_O}{\pi^2}$$

应指出，(10.7.8) 式与 (10.3.7) 式一样，如果在整个电解中电解池中的浓度可以认为是完全均匀的，那么，对于薄层电解池来说，也可以遵循这种形式 (正如图10.7.2 *b* 中那样)。最后，电解反应所通过的总电量是

$$Q(t) = nFVC_O^*\left\{1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{1}{2m-1}\right)^2 \times \exp\left[\frac{-(2m-1)^2\pi^2 D_O t}{l^2}\right]\right\} \qquad (10.7.9)$$

$$Q(t) \approx nFVC_O^*\left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-pt}\right) \text{（稍长的时间）} \qquad (10.7.10)$$

$$Q(t\to\infty) = nFVC_O^* = nFN_O \qquad (10.7.11)$$

方程式 (10.7.11) 与 (10.3.11) 电量法方程式一样，这样，在不需要知道 D_O时进行 N_O或 n 的测定是可能的。在薄层电解池中电解速度常数 p 可以很大，例如，对于$D = 5\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$和$l = 10^{-3}\text{cm}$，$p = 49\text{sec}^{-1}$，并且在0.1sec 内电解可完成99%。在实际实验中，所

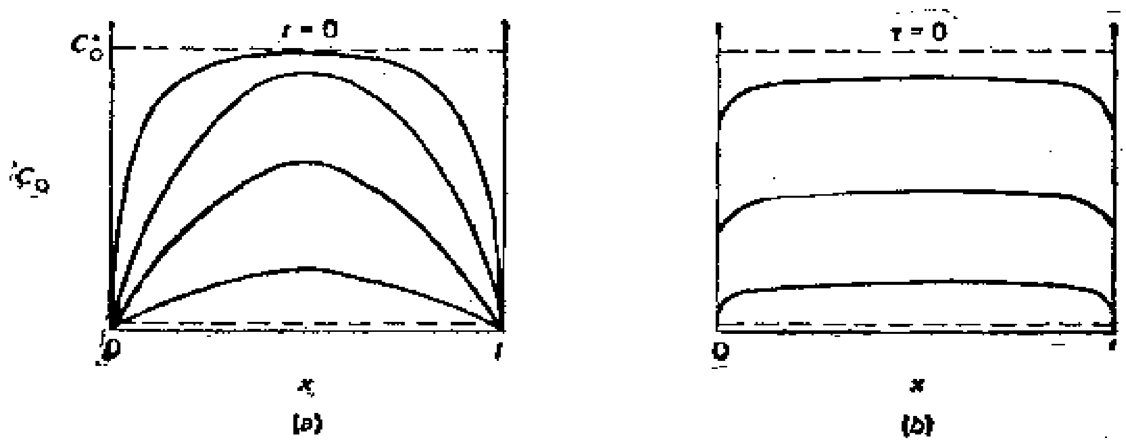


图 10.7.2　在两电极薄层电解池中O还原时O的浓度。(a)实际分布。(b)忽略电解池中的物质传递

测之电量要大于（10.7.9）到（10.7.11）所给的值，因为包含着双层充电和基底反应的贡献。

10.7.3　电势扫描法

再讨论一下10.7.2节的反应和初始条件，此时工作电极电势由没有反应发生的初始值E_i向负方向扫描。在O和R的浓度可以认为均匀的条件下〔对于$0\leqslant x\leqslant l$，$C_O(x,t)=C_O(t)$和$C_R(x,t)=C_R(t)$〕，象（10.3.4）那样电流由下式给出

$$i=-nFV\left[\frac{dC_O(t)}{dt}\right] \tag{10.7.12}$$

对于能斯特反应，

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(t)}{C_R(t)} \tag{10.7.13}$$

$$C_O^*=C_O(t)+C_R(t) \tag{10.7.14}$$

由这两个方程式联立求解得到

$$C_O(t)=C_O^*\left\{1-\left[1+\exp\left(\frac{nF}{RT}(E-E^{0'})\right)\right]^{-1}\right\} \tag{10.7.15}$$

微分（10.7.15）式，并代入（10.7.12）式，以扫描速度$v=$

$-(dE/dt)$得到电流的表达式：

$$i=\frac{n^2F^2vVC_O^*}{RT}\frac{\exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E^{0'})\right]}{\left\{1+\exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E^{0'})\right]\right\}^2} \qquad (10.7.16)$$

峰电流发生在$E=E^{0'}$，并由下式给出

$$i_p=\frac{n^2F^2vVC_O^*}{4RT} \qquad (10.7.17)$$

典型的薄层电解池中扫描伏安谱示于图10.7.3中。应当指出，峰电流正比于v，但由（10.7.11）给出的在i-E曲线下的总电量则与v

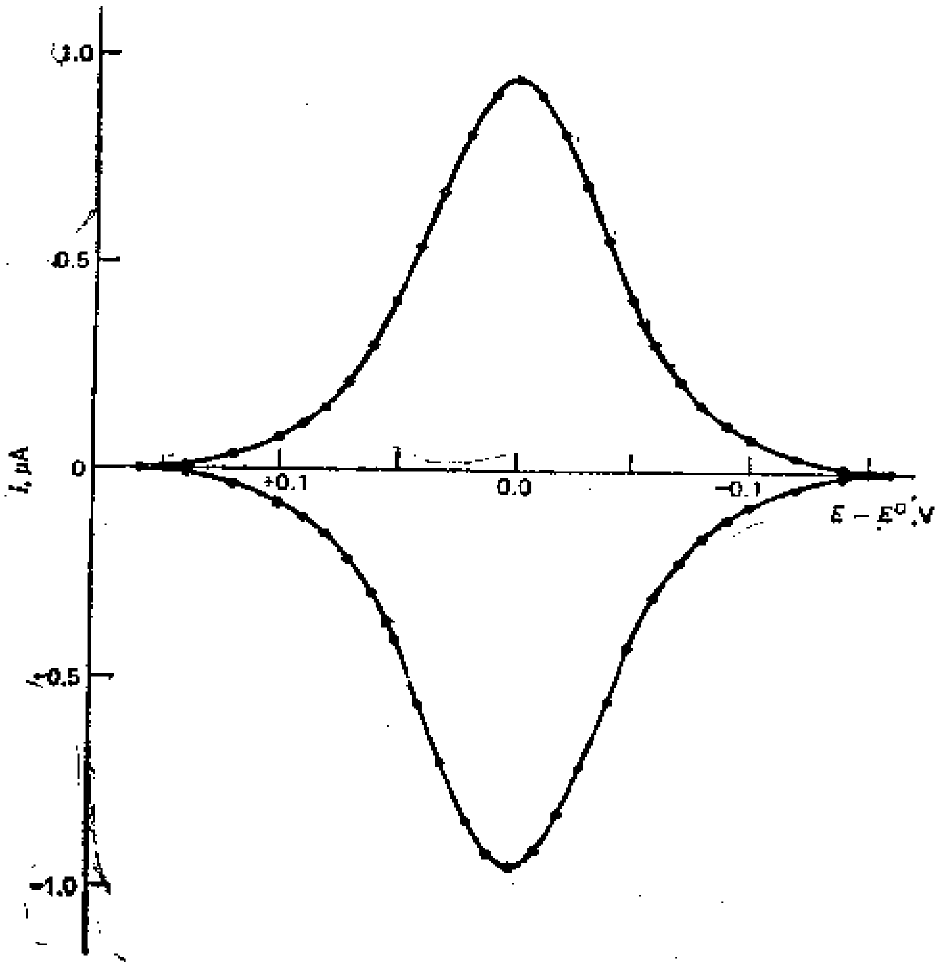


图 10.7.3 反应类型为O+ne⇌R的循环电流-电势曲线。作图时假定实验参数值为：$n=1$；$V=1.0\mu L$；$|v|=1mV/sec$；$C_O^*=1.0mM$；$T=298K$。〔引自A. T. Hubbard and F. C. Anson, *Electroanal. Chem.*, 4,129(1970).〕

无关。

考虑电解池中浓度不均匀这个问题的严格的解是可以推导出来的[48]。曾表明近似式(10.7.16)在足够小的 v 值下是可以适用的，即是

$$|v| \leq \frac{RT\pi^2 D}{nF\ 3l^2}\log\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) \qquad (10.7.18)$$

式中 ε 是在计算 i_p 时允许的相对误差。

对于完全不可逆反应，电流由下式给出〔见(3.2.7)式〕

$$\frac{i}{nFA} = k_f C_O(t) \qquad (10.7.19)$$

这里 $k_f = k^0\exp[-(\alpha n_a F/RT)(E-E^{0'})]$。

把(10.7.19)与(10.7.12)联立求解，我们得到

$$\frac{dC_O(t)}{dt} = -\left[\frac{Ak_f(t)}{V}\right]C_O(t) \qquad (10.7.20)$$

在电势扫描实验中，$E(t) = E_i - vt$（见方程式6.2.1）；因此，用 $f = F/RT$，

$$k_f(t) = k^0\exp[-\alpha n_a f(E_i - E^{0'})]\exp[\alpha n_a f v t] \qquad (10.7.21)$$

把(10.7.21)代入(10.7.20)并在 $t=0(C_O = C_O^*)$ 和 $t[C_O = C_O(t)]$ 之间积分，在 $k^0\exp[-\alpha n_a f(E_i - E^{0'})]\to 0$（即初始电势大大正于 $E^{0'}$）条件下，可以得到下列 $C_O(E)$ 和 $i(E)$ 的表达式[48,49]：

$$C_O(E) = C_O^*\exp\left(\frac{-RT}{\alpha n_a F}\ \frac{Ak_f}{Vv}\right) \qquad (10.7.22)$$

$$i(E) = nFAk_f C_O^*\exp\left(\frac{-RT}{\alpha n_a F}\ \frac{Ak_f}{Vv}\right) \qquad (10.7.23)$$

或者代替 k_f，

$$i(E) = nFAC_O^* k^0\exp\left\{-\alpha n_a f(E-E^{0'}) - \frac{Ak^0}{\alpha n_a f V v}\right.$$

$$\left.\times\exp[-\alpha n_a f(E-E^{0'})]\right\} \qquad (10.7.24)$$

在薄层电解中，O完全不可逆还原到R的典型 i 对 E 的曲线示于图10.7.4和10.7.5。峰电势〔用微分(10.7.24)并令结果为零而得〕

是发生在

$$E_{pc}=E^{0'}+\frac{RT}{\alpha n_aF}\ln\left(\frac{ARTk^0}{\alpha n_aFvV}\right) \qquad (10.7.25)$$

峰电流仍然正比于 v 和C_O^*，它是

$$i_{pc}=\frac{n\alpha n_aF^2VvC_O^*}{(2.718)RT} \qquad (10.7.26)$$

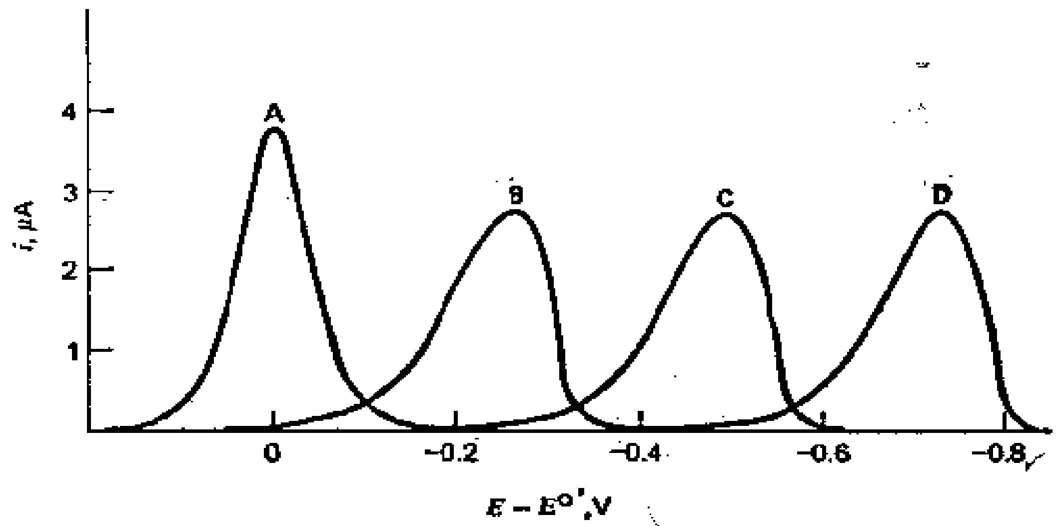


图 10.7.4 不可逆反应（10.7.24）在某些k^0值下的理论阴极电流-电势曲线。曲线A：可逆反应（为了比较而示出）。曲线B：$k^0=10^{-6}$。曲线C：$k^0=10^{-8}$。曲线D：$k^0=10^{-10}$cm/sec。在作图时假定 $|v|=2$mV/sec；$n=n_a=1$；$A=0.5$cm²；$C_O^*=1.0$mM；$\alpha=0.5$；$V=2.0\mu$L。〔引自A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 22,165 (1969).〕

薄层的方法曾被提出用于测定电极反应的动力学参数[43-50]，但它们在这方面应用尚不广泛。这种方法的困难在于溶液薄层有高的电阻，尤其是在非水溶液或很低的支持电解质浓度时应用更困难。由于参比和辅助电极是放在薄层室之外，所以，就会有严重的不均匀电流分布和高的未补偿iR降（例如会导致非线性电势扫描）[51]。虽然也想出一些电解池的设计来消除这些问题[46,49]，但在动力学测量中要求严格控制实验条件。薄层电解池曾应用到许多电化学研究中，包括研究吸附，电沉积，络合反应机理和n值测定。在光谱电化学研究中它们的应用也越来越普遍（第十四章）。

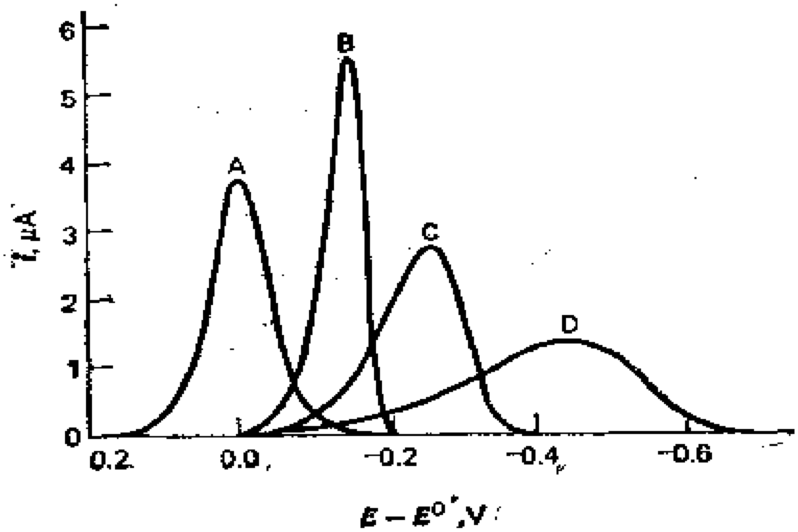


图 10.7.5 不可逆反应（10.7.24）在一些αn_a值时的理论阴极电流-电势曲线。曲线A：可逆反应。曲线B：$\alpha n_a=0.75$，$k^0=10^{-6}$ cmsec^{-1}。曲线C：$\alpha n_a=0.5$；$k^0=10^{-6}$cmsec^{-1}。曲线D：$\alpha n_a=0.25$；$k^0=10^{-6}$cmsec^{-1}。作图时假定$|v|=2$mV/sec；$n=1$；$A=0.5$cm^2；$C_0^*=1.0$mM；$V=2.0\mu$L。〔引自A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 22,165(1969)。〕

在薄层电解池中所用的理论和数学处理在其它电化学问题中也得到应用，例如，金属沉积到薄的汞膜中（作为汞齐）然后再溶出是一个基本的薄层问题（见第10.8节）。类似的有薄膜的电化学氧化和还原（诸如氧化物，吸附层和沉淀物）都可以遵循相似的处理（见第12.5节）。薄层的概念同样可以用于电活性物键合到表面的合成的改性电极。在涉及表面膜的许多问题中，物质传递在一个广阔的时间域确实是可以忽略的，且未补偿电阻的问题也很小，于是可以进行较快的实验。

10.8 溶出分析

10.8.1 序

溶出分析是一种测定方法，它利用整体电解步骤（预电解）把物质由溶液预富集到汞电极的一个小体积中（悬汞滴或者薄膜）或

到电极表面上去。在这样的电沉积步骤以后，采用某种伏安技术（最常用的是线性电势扫描伏安法）把物质从电极中再溶解出来（"溶出"）。如果在预电解步骤时的条件维持恒定，溶液的耗尽电解是不必要的，用准确的标定或固定的电解时间测定的伏安响应（如峰电流）可以用来求出溶液的浓度。这种过程示意地表示于图10.8.1。与原始溶液的直接伏安分析相比，这种方法的最大优点是把要分析的物质预富集于电极之上或电极之中（100到1000倍），因此伏安（溶出）电流不太受充电电流和杂质残余电流的干扰。这种技术特别适用于分析很稀的溶液（浓度低到10^{-10}～$10^{-11}M$）。溶出分析最常用于测定金属离子，它是用阴极沉积然后再用线性电势扫

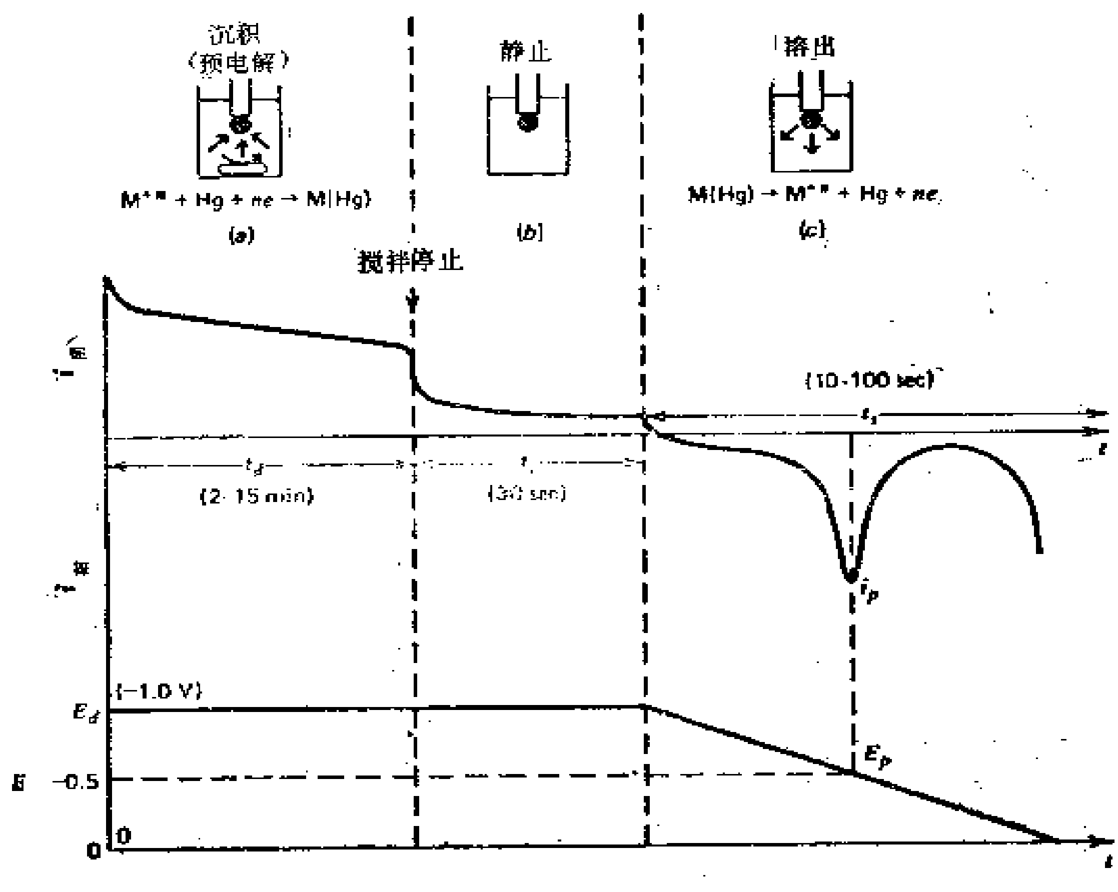


图 10.8.1 阳极溶出实验的原则。所示之值表示典型的应用情况；电势和E_p是以Cu^{2+}分析为代表。(a)在E_d下预电解，搅拌溶液。(b)静置，停止搅拌。(c)阳极扫描（$v=10$～$100mV/sec$）。〔引自E. Barendrecht, *Electroanal. Chem.*, 2,53(1967).〕

描进行阳极溶出，因此溶出分析有时称为阳极溶出伏安法(ASV)或有少数人叫它反向伏安法。这里讨论它的基本理论原则和典型的应用。有关这种技术的历史，理论和实验方法的综述可在文献（53～58）中见到。

10.8.2 原则和理论

溶出分析中所用的典型的汞电极示于图10.8.2。悬滴与我们前

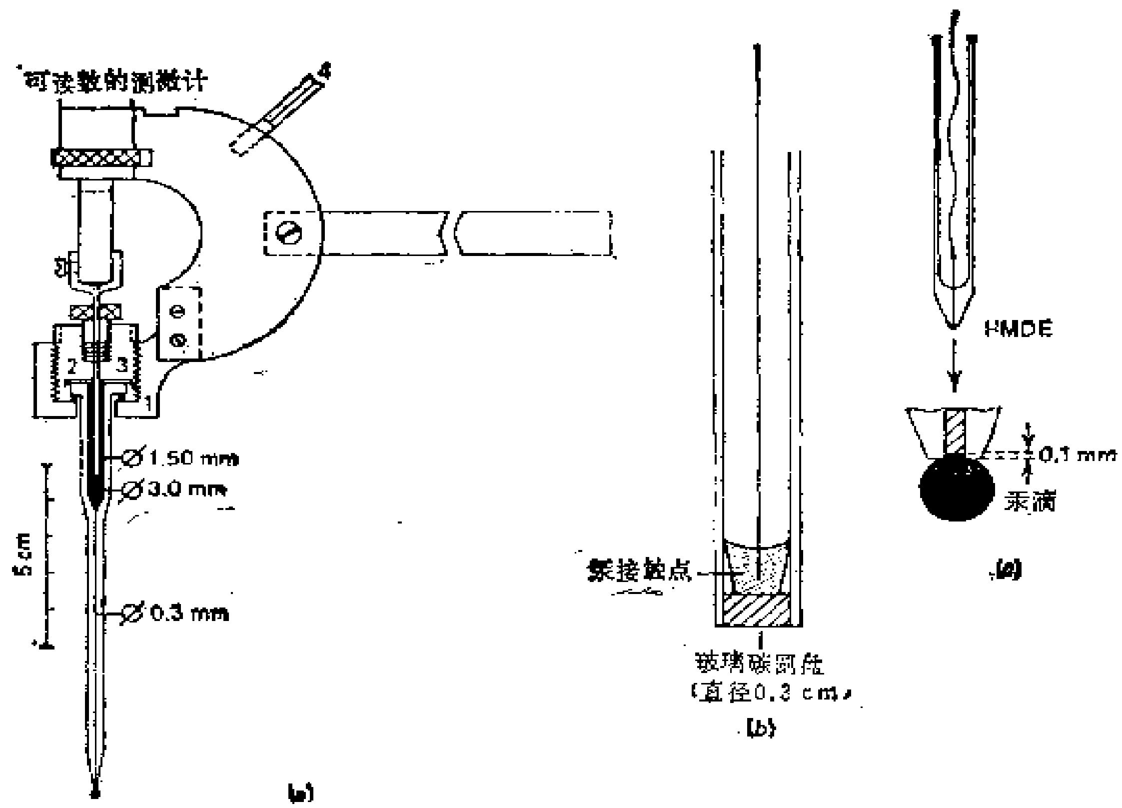


图 10.8.2 溶出伏安法的典型汞电极。(*a*)测微计型悬汞滴电极(HMDE)〔引自E. Barendrecht, *Electroanal. Chem.*, 2,53(1967)〕；也可见到有市售型式。(*b*)在玻璃碳上的汞膜电极(MFE)。抛光好的玻璃碳圆盘用环氧粘结剂密封于玻璃管中，汞膜的制备是在电沉积时就地进行〔引自T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, 27,273(1970)〕。(*c*) 铂丝型HMDE（直径0.04cm的铂丝密封于玻璃中)。DME的汞滴收在一个小的玻璃匙中，再转移到电极上〔引自 W. L. Underkofler and I. Shain, *Anal. Chem.*, 33,1966(1961).〕

面所讨论的完全相同。汞膜电极(MFE)主要局限于溶出的工作中。在现代的实践中，通常是沉积到一个旋转的玻璃碳或蜡浸石墨圆盘上面(图10.8.2*b*)。人们通常把汞离子(10^{-5}—$10^{-4}M$)直接加到分析溶液中，这样在预电解过程中汞与被测物质共沉积。制得的汞膜一般小于100 Å厚。由于MFE比HMDE的体积小得多，故MFE表现出高的灵敏度。曾经证明过，与铂接触的汞电极（例如图10.8.2*c*）在长时间的接触中有某些铂要溶入，有可能出现毒化作用，因此一般都避免铂。固体电极（诸如Pt，Ag，C）不用汞（不常用），它们用于那些不能在汞上测定的离子（诸如Ag，Au，Hg）。

电沉积步骤是在搅拌溶液中，在E_d电势下进行，E_d比最容易还原的被测金属离子的$E^{0'}$还负零点几伏。相关的方程一般服从整体电解的那些方程（见10.3.1节）。但是，因为电极面积很小，以致t_d大大小于耗尽电解所需的时间，在这个步骤中，电流维持完全恒定（在i_d下），沉积的金属摩尔数为i_dt_d/nF。因为电解不是耗尽式的，故沉积条件（搅拌速度，t_d，温度）必须在样品和标准物之间非常严格地一致。

用HMDE在搅拌停止时有一个静置时期，溶液可以成为静止的，在汞齐中金属的浓度变得更为均匀。溶出步骤是使电势向着正值线性扫描。

当用MFE时，沉积时的搅拌由基底圆盘的旋转来控制。一般观察不到静置时间，在溶出步骤中照样旋转。

在阳极扫描时，主宰i-E曲线行为的是所用电极的类型。对于半径为r_0的HMDE，还原型M的浓度在扫描开始时，在整个汞滴上都是均匀的，可由下式给出

$$C_M^* = \frac{i_d t_d}{nF(4/3)\pi r_0^3} \tag{10.8.1}$$

当扫描速度v足够高，以致汞滴中央（$r=0$）的浓度在整个扫描中维持在C_M^*，则这种行为完全是半无限扩散的，6.2节中的基本处理是可用的[53]，对于滴的球形本性必须加以校正〔见（6.2.23）和（6.2.24）〕。在这种情况下，球形校正项必须由平面项中减去，因

为在汞滴内建立了浓度梯度，且已扩大的扩散场的面积随着时间而减小。因此对于HMDE上可逆溶出反应所用的方程为[59]

$$i = nFAC_M^*\left[(\pi D_M\sigma)^{1/2}\chi(\sigma t) - \frac{D_M\phi(\sigma t)}{r_0}\right] \quad (10.8.2)$$

$$i_p = AD_M^{1/2}C_M^*\left[(2.69\times10^5)\,n^{3/2}\,v^{1/2} - \frac{(0.725\times10^5)nD_M^{1/2}}{r_0}\right] \quad (10.8.3)$$

式中i_p是A，A是cm^2，D_M是cm^2/sec，C_M^*是mol/cm^3，v是V/sec，r_0是cm；函数$\chi(\sigma t)$和$\phi(\sigma t)$，其中$\sigma = nFv/RT$，列表于6.2.1。这些方程式在$v>20mV/sec$时，对于HMDE是正确的，显然，在这些条件下，一大部分沉积的金属留在滴内。在图10.8.3中对比了(10.8.2)所描述的i-E曲线和在HMDE上典型的实验溶出伏安图谱[60]。在很大的扫描速度下，球形项可以忽略，并且得到线性扩散扫描行为，即i_p正比于$v^{1/2}$。实际的溶出测定通常是在这个条件下进行。在较小的速度下，当扩散层厚度超过r_0时，有限的电极体积和在$r=0$处M的贫化就必须考虑。在很小的v的极端情况下，当扫描时滴中M完全贫化时，这时其行为应当接近薄层电解池或MFE(见下面)，i_p正比于v。

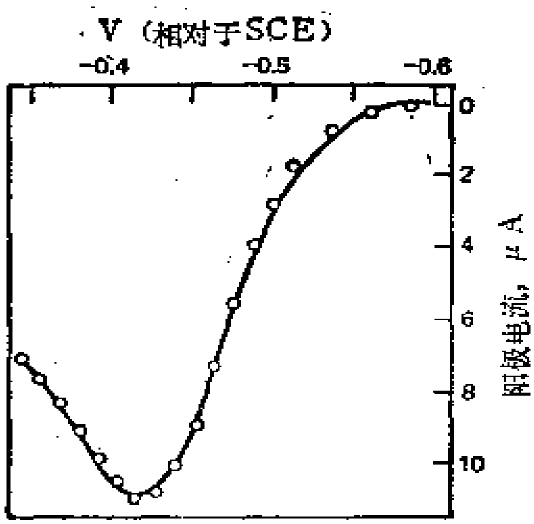


图 10.8.3 铊的实验阳极溶出i-E曲线。实验条件：$1.0\times10^{-5}M\ Tl^+$，0.1M KCl溶液，$E_d=-0.7V$（相对SCE），$t_d=5min$，$v=33.3mV/sec$。○——由(10.8.2)计算的理论点。〔引自 I. Shain and J. Lewinson, *Anal. Chem.*, 33, 187 (1961).〕

由于在MFE上汞膜的体积和厚度都小，这个电极的溶出行为更接近薄层行为（见第10.7节），贫化效应是主要的。在文献(61,62)中可见到MFE的理论处理；

所用模型的图示在图10.8.4中给出。如果假定溶出反应是可逆的，

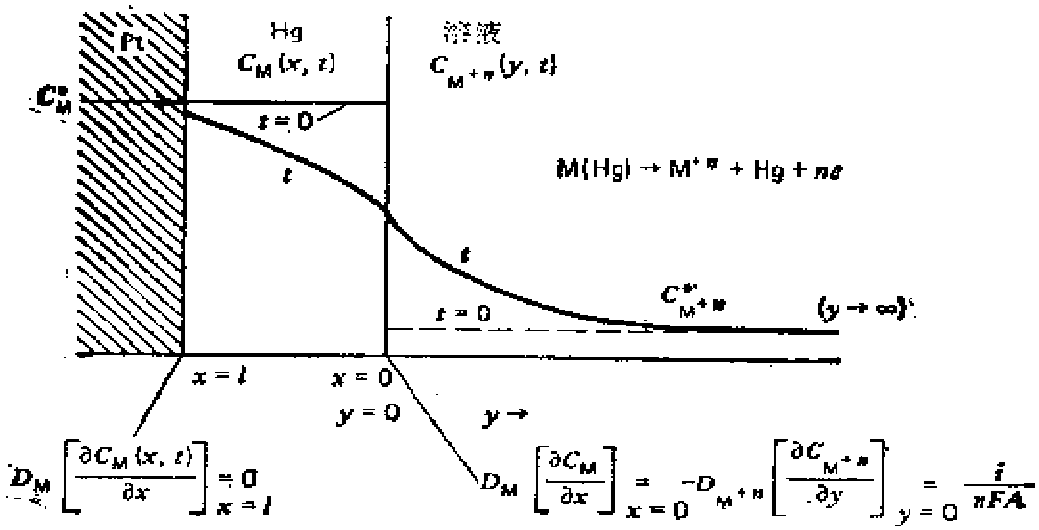


图 10.8.4 MFE理论处理的表示法及初始和边界条件示意图

在表面上能斯特方程式就适用：

$$C_{M^{+n}}(0,t)=C_M(0,t)\exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i-E^{0'}+vt)\right]$$

(10.8.4)

在这种条件以及示于图10.8.4中的初始条件和边界条件下解扩散方程可导出一个积分方程，此积分方程必须是数值解。对于不同厚度（l）的膜来说，i_p 作为 v 的函数的典型结果在图 10.8.5a 中给出。在小的 v 和 l 时，贫化或薄层行为是主要的，$i_p\propto v$。对于高的 v 和大的 l，半无限线性行为是主要的，$i_p\propto v^{1/2}$。这些区域的界限示于图10.8.5b。应该指出，对于实际上完全实用的扫描速度（≤500mV/sec）来说，现代应用的MFE已经落入薄层行为可预想的区域。根据溶液的扩散层近似，曾提出薄层区峰电流的近似方程为[63]

$$|i_p|=\frac{n^2F^2|v|lAC_M^*}{2.7RT}\qquad(10.8.5)$$

应注意在此表达式和相应的极限薄层方程式（10.7.17）之间的这种类似性（这里$Al=V$）。

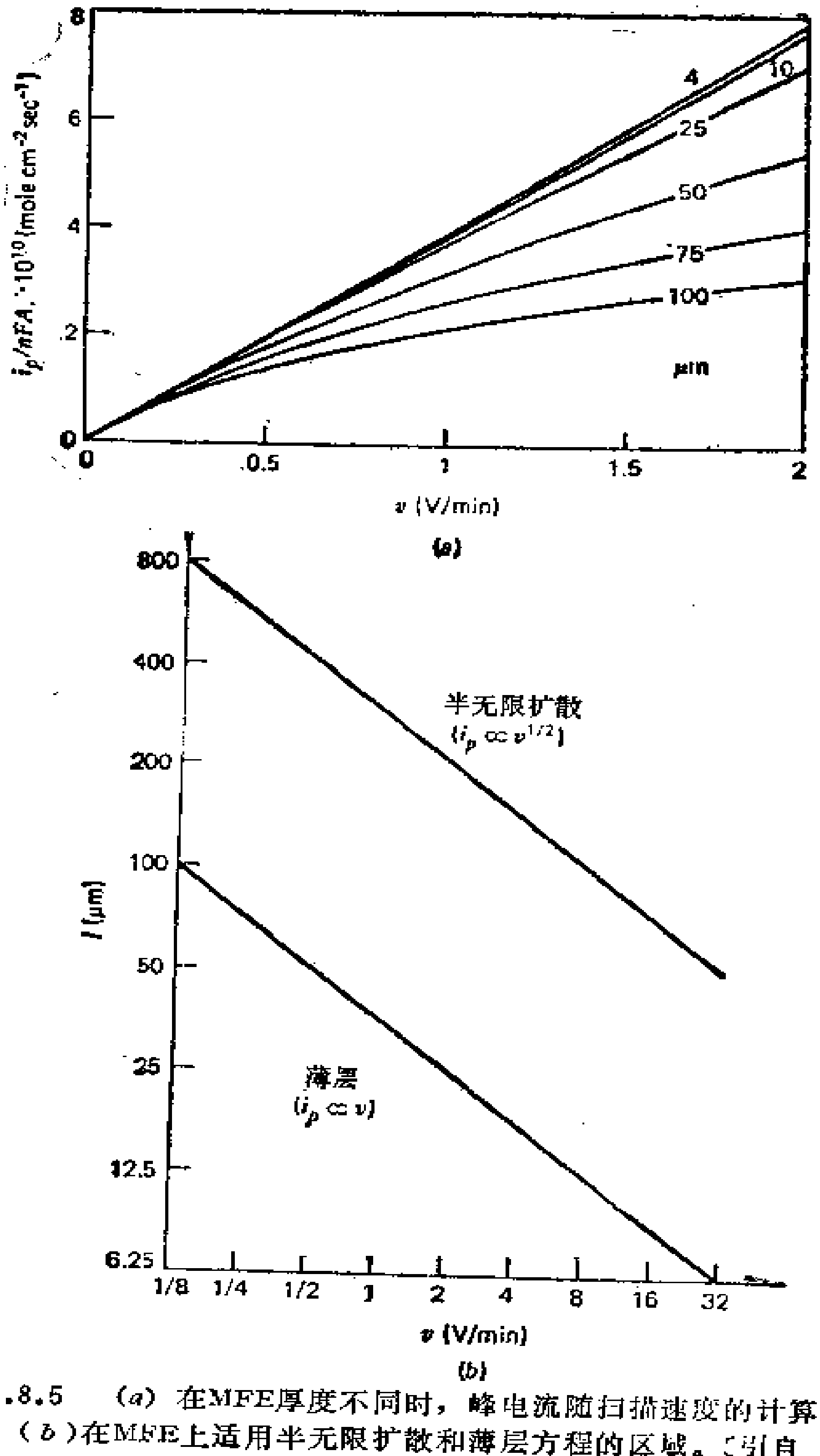


图 10.8.5 (*a*) 在MFE厚度不同时，峰电流随扫描速度的计算的变化。(*b*)在MFE上适用半无限扩散和薄层方程的区域。〔引自 W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, 9,448(1965).〕

10.8.3 应用和变化

控制电势阴极沉积再线性电势扫描阳极溶出的技术，曾经用于确定许多金属（诸如 Bi, Cd, Cu, In, Pb和Zn），它们或是单独存在或是混合存在(图10.8.6)。采用脉冲极谱方波或恒电量溶出技术可以获得高的灵敏度。另外的方案诸如电势阶跃，电流阶跃溶出，或更精细的程序（诸如短时间的阳极电势阶跃再阴极扫描）也都曾提出过[53~58]。

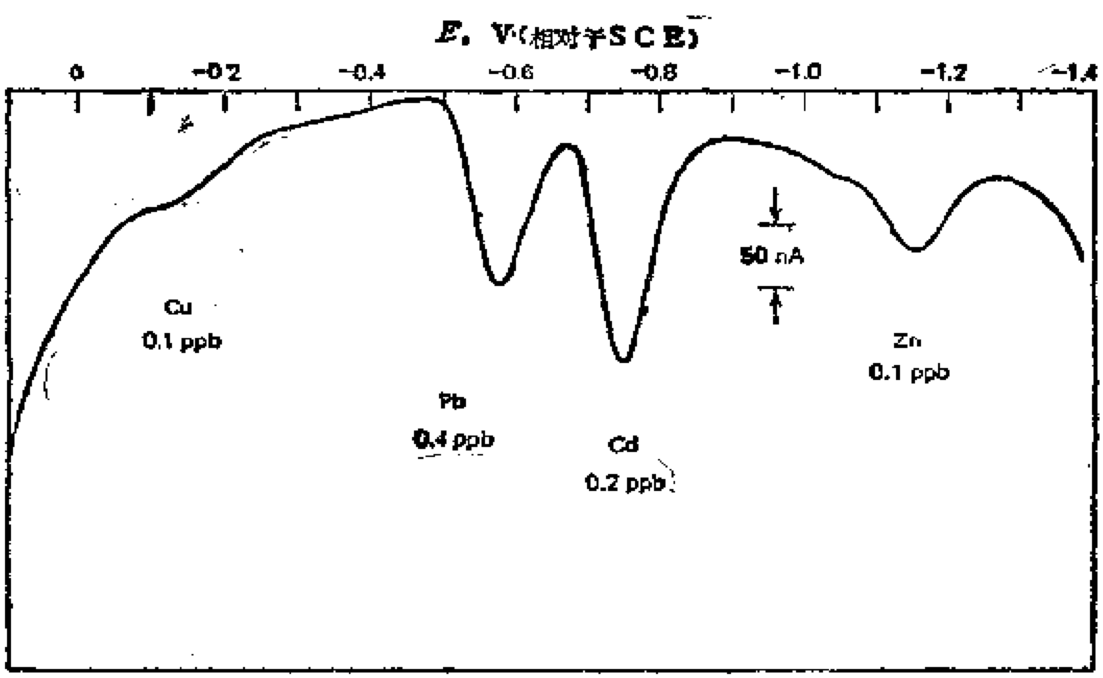


图 10.8.6 含$2\times10^{-9}M$Zn, Cd, Pb和Cu的溶液，在MFE上阳极溶出分析(镀汞蜡浸石墨电极)。溶出用示差脉冲伏安法

用汞电极时常发生的主要干扰是：(a)金属与基底材料（如Pt和Au）或与汞（如Ni-Hg）发生反应，(b)在同时沉积到汞中的两种金属之间形成金属间化合物（如Cu-Cd或Cu-Ni)。这些效应用汞膜比用悬滴时更为严重，因为MFE有非常浓的汞齐，而且有高的基底面积对膜体积之比。在选择MFE和 HMDE 时都应十分注意。

另一方面，MFE在线性扫描溶出时给出更高的灵敏度，且在沉积步骤中有更好的物质传递控制。如果选定HMDE时（如为了减少

干扰）可以用示差脉冲溶出以获得与MFE上由LSV所得相当的灵敏度。

由于在 MFE 上溶出是使薄膜完全耗尽，故伏安峰窄，并且可以把多组元体系的基线分辨出来。薄层性质和峰的尖刻允许用较快的溶出扫描，这实际上缩短了分析时间。相反，在 HMDE 上所得到的溶出伏安图谱中，峰后电流的下跌是由于扩散衰退，而不是由于耗尽造成的，它要持续一定的时间。这样，峰就比较宽阔，邻近一些峰的重叠就较为严重。（例如，比较图10.8.7 *a* 和10.8.7 *d*）。对于HMDE，这个问题采用慢扫描速度可以减小，但其代价是延

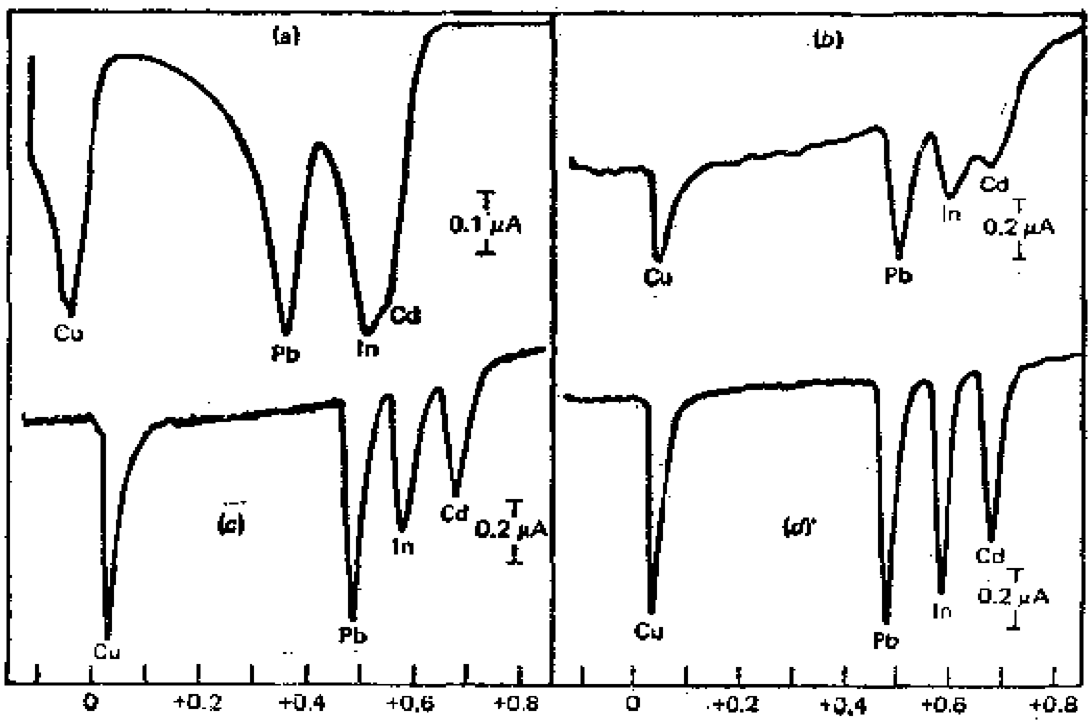


图 10.8.7　$2\times10^{-7}M$ Cd^{2+}，In^{3+}，Pb^{2+}在0.1M KNO_3中的溶出曲线。$|v|=5$mV/sec。（*a*）HMDE，$t_d=30$min。（*b*）热解石墨，$t_d=5$min。（*c*）未抛光玻璃碳，$t_d=5$min。（*d*）抛光玻璃碳，$t_d=5$min。对于（*b*）到（*d*），$\omega/2\pi=2000$rpm，并添加$2\times10^{-5}M$ Hg^{2+}。〔引自T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273(1970).〕

长分析时间。

阴极溶出分析也可以作阳极预电解中沉积物质的分析（通常为阴离子）。例如，卤化物(X^-)可以作为Hg_2X_2沉积物在汞上测定。在固体电极上沉积也是可能的。在此情况下，表面问题（如氧化物膜）以及亏电势沉积效应常常存在。另一方面，由固体电极上溶出，灵敏度很高，因为甚至在高的扫描速度下，沉积物都可以完全消除。金属膜的溶出常常用来测定镀层（诸如Sn在Cu上）和氧化物层（如Cu上的CuO）的厚度❶。

10.9 参考文献

1. J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry," 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1958, Chaps. 13–21.
2. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954, Chaps. 11–14.
3. N. Tanaka, in "Treatise on Analytical Chemistry," Part I, Vol. 4, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963, Chap. 48.
4. L. B. Rogers and A. F. Stehney, *J. Electrochem. Soc.*, 95, 25 (1949); J. T. Byrne and L. B. Rogers, *ibid.*, **98**, 452 (1951).
5. D. M. Kolb, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **11**, 125 (1978).
6. N. Tanaka, *op. cit.*, pp. 2241–2443.
7. H. Gerischer, D. M. Kolb, and M. Prazanyski, *Surf. Sci.*, **43**, 662 (1974); **51**, 323 (1975); *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 25 (1974); and references therein.
8. V. A. Vincente and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, **45**, 2036 (1973); *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 187 (1977); and references therein.
9. E. Schmidt, M. Christen, and P. Beyelar, *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 275 (1973) and references therein.
10. For example, M. Ito and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **32**, 415 (1971).
11. W. R. Heineman and T. Kuwana, *Biochem. Biophys. Res. Communs.*, **50**, 892 (1973).
12. J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1916 (1945); *Anal. Chim. Acta.*, **2**, 584 (1948).
13. A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 1125 (1963).
14. J. A. Harrison and H. R. Thirsk, *Electroanal. Chem.*, **5**, 67–148 (1971).
15. J. O'M. Bockris and A. Damjanovic, *Mod. Asp. Electrochem.*, **3**, 224 (1964).
16. M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **3**, 123 (1963).
17. F. A. Lowenheim, "Modern Electroplating," 3rd ed., Wiley, New York, 1974; "Electroplating," McGraw-Hill, New York, 1978.
18. H. J. S. Sand, "Electrochemistry and Electrochemical Analysis," Blackie, London, 1940.

❶ 事实上，最老的电分析法之一（电量法）就是测定铜丝上锡镀层的厚度[54]。

19. Biennial reviews in *Anal. Chem.* (up to 1974). S. E. Q. Ashley, **21**, 70 (1969); **24**, 91 (1952). D. D. Deford, **26**, 135 (1954); **28**, 660 (1956); **30**, 613 (1958); **32**, 31R (1960). A. J. Bard, **34**, 57R (1962); **36**, 70R (1964); **38**, 88R (1966); **40**, 64R (1968); **42**, 22R (1970). D. G. Davis, **44**, 79R (1972); **46**, 21R (1974).
20. G. A. Rechnitz, "Controlled Potential Analysis," Pergamon, New York, 1963.
21. J. E. Harrar, *Electroanal. Chem.*, **8**, 1 (1975).
22. Reference 1, *op. cit.*, pp. 488–495.
23. J. J. Lingane, C. H. Langford, and F. C. Anson, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 165 (1959).
24. Ref. 1, *op. cit.*, Chap. 21.
25. H. L. Kies, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 257 (1962).
26. D. DeFord and J. W. Miller, in "Treatise on Analytical Chemistry," Part I, Vol. 4, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963, Chapter 49.
27. P. A. Shaffer, Jr., A. Briglio, Jr., and J. A. Brockman, Jr., *Anal. Chem.*, **20**, 1008 (1948).
28. R. S. Braman, D. D. DeFord, T. N. Johnston, and L. J. Kuhns, *Anal. Chem.*, **32**, 1258 (1960).
29. J. Janata and H. B. Mark, Jr., *Electroanal. Chem.*, **3**, 1 (1969).
30. Reference 1, *op. cit.*, Chaps. 5–8, 12 and references to the older literature contained therein.
31. C. N. Reilley and R. W. Murray (Chap. 43) and N. H. Furman (Chap. 45) in "Treatise on Analytical Chemistry," Part I, Vol. 4, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963.
32. J. T. Stock, "Amperometric Titrations," Interscience, New York, 1965.
33. W. D. Cooke, C. N. Reilley, and N. H. Furman, *Anal. Chem.*, 23, 1662 (1951).
34. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography," 2nd ed., Vol. 2, Interscience, New York, 1952, Chap. 47.
35. L. Meites, "Polarographic Techniques," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1965, Chap. 9.
36. R. de Levie, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **6**, 329 (1967).
37. The treatment given here basically follows that outlined in the following papers and references contained therein:
    (a) R. E. Sioda, *Electrochim. Acta*, **13**, 375 (1968); **15**, 783 (1970); **17**, 1939 (1972); **22**, 439 (1977).
    (b) R. E. Sioda, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 399, 411 (1972); **56**, 149 (1974).
    (c) R. E. Sioda and T. Kambara, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 51 (1972).
    (d) I. G. Gurevich and V. S. Bagotsky, *Electrochim. Acta*, 9, 1151 (1964).
    (e) I. G. Gurevich, V. S. Bagotsky, and Yu R. Budeka, *Electrokhimiya*, **4**, 321, 874, 1251 (1968).
38. J. V. Kenkel and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 47 (1974).
39. J. A. Trainham and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1528 (1977).
40. R. Alkire and R. Gould, *ibid.*, **123**, 1842 (1976).
41. B. A. Ateya and L. G. Austin, *ibid.*, **124**, 83 (1977).
42. E. L. Eckfeldt, *Anal. Chem.*, **31**, 1453 (1959).

43. T. Fujinaga and S. Kihara, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 223 (1977).
44. E. Schmidt and H. R. Gygax, *Chimia*, **16**, 156 (1962).
45. J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 100 (1963).
46. C. R. Christensen and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **35**, 205 (1963).
47. C. N. Reilley, *Pure Appl. Chem.*, **18**, 137 (1968).
48. A. T. Hubbard and F. C. Anson, *Electroanal. Chem.*, **4**, 129 (1970).
49. A. T. Hubbard, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2**, 201 (1973).
50. A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 165 (1969).
51. I. B. Goldberg and A. J. Bard, *ibid.*, **38**, 313 (1972).
52. G. M. Tom and A. T. Hubbard, *Anal. Chem.*, **43**, 671 (1971).
53. I. Shain, in "Treatise on Analytical Chemistry," Part I, Vol. 4, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963, Chap. 50.
54. E. Barendrecht, *Electroanal. Chem.*, **2**, 53–109 (1967).
55. R. Neeb, "Inverse Polarographie and Voltammetrie," Akademie-Verlag, Berlin, 1969.
56. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, **44** (11), 75A (1972).
57. T. R. Copeland and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **46**, 1257A (1974).
58. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis," Halsted Press, New York, 1977.
59. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 185 (1961).
60. I. Shain and J. Lewinson, *Anal. Chem.*, **33**, 187 (1961).
61. W. T. de Vries and E. Van Dalen, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 366 (1964).
62. W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 448 (1965).
63. D. K. Roe and J. E. A. Toni, *Anal. Chem.*, **37**, 1503 (1965).
64. G. G. Grower, *Proc. Am. Soc. Testing Mater.*, **17**, 129 (1917).

10.10 习　题

10.1 根据图10.10.1的曲线，对采用一电极安培法用I_2滴定Sn^{2+}进行讨论。绘出铂指示电极最终滴定曲线，(*a*)在+0.2V，(*b*)−0.1V和(*c*)−0.4V下(相对SCE)。

10.2 根据图10.10.1的曲线，说明用一电极安培法以Sn^{2+}来滴定如何测定Br_2和I_2的混合物？绘出滴定的各个步骤所应取得的电流−电势曲线，以及根据你所提出的方法应得之安培滴定曲线。绘出采用两电极安培法施加100mV的电压，以Sn^{2+}滴定Br_2和I_2的混合物的滴定曲线。

10.3 根据图10.10.1的曲线，绘出采用一电极和两电极电势法并施以小的电流时，绘出习题10.1和10.2中滴定时的滴定曲线。

10.4 把50ml的$ZnSO_4$溶液移至具有汞阴极的电解池中，且加入足够配成0.1 M KNO_3溶液的固体硝酸钾。电解Zn^{2+}是在−1.3V(相对SCE)下完成，通过241C的电量。计算锌离子的初始浓度。

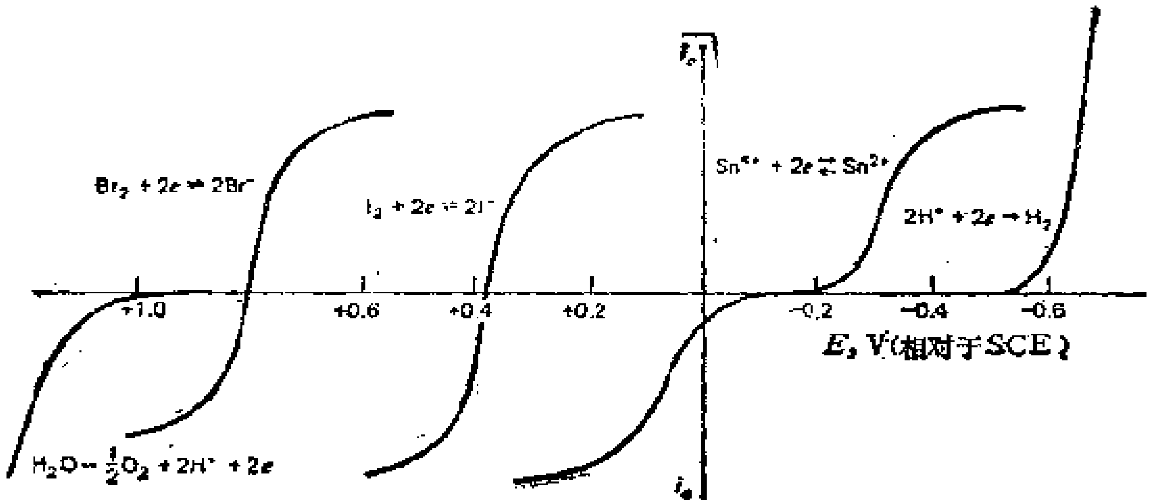


图 10.10.1　一些体系在铂电极上的理想电流-电势曲线

10.5　在银电极上以恒电流对碘化物进行电量滴定。样品是1.0mMNaI，加在pH为4的有0.1M醋酸钠的醋酸溶液中，总体积为50ml。

(a) 叙述滴定过程。你建议多大的产生用电流，总滴定时间预计为多少?

(b) 讨论从阴极基底极限（约−0.6V）到阳极极限（在约+1.5V相对SCE）扫描，在旋转铂微电极上应得之电流-电势曲线。绘出滴定点为0%，50%，100%和150%时的曲线。标示出各波上所进行的电极过程。除基底放电以外，全部电极反应都是可逆的。下列数据是有用的：

反　　应	E^0，V（相对SCE）
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.56
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.30
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0.39

(c) 绘出安培滴定曲线，当

（1）在−0.3V（相对SCE）一极化电极

（2）在+0.4V（相对SCE）一极化电极

（3）电势差为100mV的两极化电极。

指示电极为旋转铂微电势。

10.6 习题 10.5 中，溶液中的碘化物同样可以采用在铂电极上控制电势氧化成碘的办法进行滴定。为进行这种氧化应当采用什么电势（见图10.10.1）？应当通过多少库仑电量？

10.7 下面是化验铀样品的标准步骤：

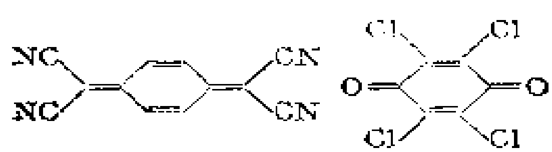
（1）把样品溶于酸中，产生UO_2^{2+}的氯化物。（2）把UO_2^{2+}溶液通过琼斯（Jones）还原器（锌汞齐进行还原）。此溶液约是0.1M H_2SO_4。还原成U^{3+}。（3）用空气搅拌得到U^{4+}。（4）加入Fe^{3+}和过量的Ce^{3+}，用电量法滴定到终点。

回答下列问题：（a）假设（3）处理之后的溶液含有近似1mM U^{4+}。加入Fe^{3+}和Ce^{3+}的量可以分别获得4和50mM浓度的铁和铈。加入的硫酸是使其浓度为1M。绘出浸入此溶液中的旋转铂微电极上的电流-电势曲线。阳极基底极限是＋1.7 V（相对NHE），阴极极限是－0.2V（相对NHE）。（b）阐明第（4）步的化学和电量滴定的装置。（c）绘出滴定完成0%，50%，100%和150%各点的电流-电势曲线。（d）绘出工作于＋0.3V和0.9V（相对NHE）一极化电极和相差100mV的两极化电极时的安培滴定曲线。（e）绘出在定量的电势坐标上的零电流电势响应。下列数据可能是有用的：

反　　应	形式电势，V（相对NHE）
1. $Ce^{4+}+e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.44
2. $Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
3. $UO_2^{2+}+e \rightleftharpoons UO_2^{+}$	0.05
4. $UO_2^{+}+4H^{+}+e \longrightarrow U^{4+}+2H_2O$	0.62
5. $U^{4+}+e \rightleftharpoons U^{3+}$	−0.61

除了4以外，所有反应都是可逆的。过程4在阴极基底极限达到以前，在铂电极上不会显出波。

10.8 所研究的分子是四腈基醌二甲烷（TCNQ）：



TCNQ　　p-Chl

常常要求高纯度的样品。如果你希望发展一种化验TCNQ样品纯度的技

术，描述一下用电产生氯醌（p-Chl）阴离子自由基来进行电量滴定从而完成此任务的手段。含有高氯酸四正丁基铵的乙腈应是合适的溶剂。其基底极限在铂上是-2.6V和$+2$V（相对SCE）。相应的还原电势如下：

$$\mathrm{TCNQ} + e \rightleftharpoons \mathrm{TCNQ}^{-} \qquad E^0 = 0.20\mathrm{V}$$

$$\mathrm{TCNQ}^{-} + e \rightleftharpoons \mathrm{TCNQ}^{2-} \qquad E^0 = -0.33\mathrm{V}$$

$$p\text{-}\mathrm{Chl} + e \rightleftharpoons p\text{-}\mathrm{Chl}^{-} \qquad E^0 = 0.0\mathrm{V}$$

全部过程都是可逆的。

（a）详述电解池，溶液的初始组成和电极上所发生的化学过程，以及均相溶液中的化学过程。（b）绘出当滴定停止于0%，50%，100%和150%各点时，在旋转铂微电极上应记录到的电流-电势曲线。（c）绘出下列滴定曲线：（1）用一极化电极在1.0V下安培检测；（2）用一极化电极在0.1V下安培检测；（3）用相差100mV的两极化电极安培检测。

10.9 讨论如何在几种差别很大的电势下进行图10.5.1所示的Fe^{2+}-Ce^{4+}体系的一电极安培滴定，并绘出最终的安培滴定曲线。讨论以下情况：（a）所有物质的物质传递系数都相等，（b）铁离子的物质传递系数比铈的大25%。

在实际滴定中什么样的曲线应当是有用的？

10.10 含金属离子M^{2+}，浓度为0.010M，体积为100cm³的溶液，用大面积（10cm²）旋转圆盘电极，采用快速扫描电解时，观察到由离子M^{2+}还原成金属M时的极限电流是193mA。计算物质传递系数$m_{M^{2+}}$的值，以cm/sec表示。如果溶液的电解是在此电极上采用把电势控制于极限电流区，那么M^{2+}99.9%都镀上去需要多长时间？此电解需要多少库仑电量？

10.11 如果习题10.10中的溶液在80mA的恒电流下以相同条件电解：（a）当电流效率低于100%时，在溶液中残留的M^{2+}浓度为多少？（b）达到此点需多长时间？（c）到此点应通过多少库仑电量？（d）M^{2+}浓度下降到其初始值的0.1%，需要多长时间？用这样的恒电流电解除掉99.9%的M^{2+}时，总的电流效率是多大？

10.12 含$1.0\times10^{-3}M$ X^{2+}和$3.0\times10^{-3}M$ Y^{2+}的200cm³溶液，其中X和Y都是金属。用面积为50cm²，体积为100cm³的汞池的电极来进行电解。在搅拌条件下和此电解池的几何尺寸下，X^{2+}和Y^{2+}的物质传递系数m是

10^{-3}cm/sec，X^{2+}和Y^{2+}还原到金属汞齐的极谱电势$E_{1/2}$分别是－0.45V和－0.70V（相对SCE）。

（a）取上述条件下溶液的电流-电势曲线（假定在扫描时，X^{2+}和Y^{2+}的浓度不变）。作出整齐的，有标注的，定量的，所应得到的 $i-E$ 曲线。

（b）如果电解是在控制电势下进行，在什么电势可以使X^{2+}定量地沉积（在溶液中残留的小于0.1%）溶液中残留的Y^{2+}是多少（沉积在汞上的Y^{2+}小于0.1%）？（c）在控制电势下，完成此电解需要多长时间？

10.13 讨论两组元的计时电势实验，它们均为可逆还原，其波相差500mV。推导在薄层电解池中完成此实验时第二个过渡时间的表达式。对比薄层计时电势法和半无限方法中多组元体系的性质。

10.14 假定要测定很低浓度的溴离子，其方法是把溴化物沉积于银电极上，该电极的电势维持在发生如下反应的值：

$$Ag + Br^- - e^- \rightarrow AgBr$$

（典型的沉积电势是相对SCE＋0.2V）溶出是向沉积相反的负方向扫描。通常可见溶出时的响应与沉积时间有复杂关系，如图10.10.2所示。解释此效应。在定量分析上应存在些什么问题？怎样克服它们？〔引自H. A. Laitinen and N. H. Watkins, *Anal. Chem.*, 47, 1352 (1975) 测定铅时的类似结果。〕

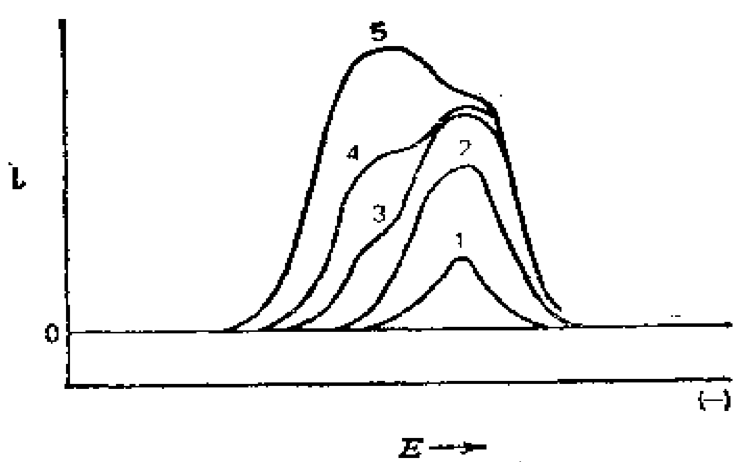


图 10.10.2 阳极沉积后由银电极上阴极溶出AgBr。曲线1到5是连续延长沉积时

10.15 在用溶出分析研究海水时，若沉积是在－0.5V下进行，显示高为0.13 μA的铜阳极峰电流。可是在－1.0V下沉积，给出 0.31μA 的峰电流。说明这个结果的原因。

在上述两种情况中，标准添加$10^{-7}M Cu^{2+}$都提高峰0.24μA。评论一下在此溶液中获得任何形式的极谱图的现实性。对于直流，常规脉冲和示差脉冲实验你能够期待一些什么样的响应？其中任何一种实验能够提供些什么有用的分析数据？

10.16 在HMDE上分析铅，在沉积时间保持在5min，扫描速度为50mV/sec时，峰电流是1μA。那么扫描速度在25mV/sec和100mV/sec时，应观察到的电流为多少？

在玻璃碳上100 Å厚的汞膜电极上，当沉积时间为1min时，电极转速是2000rpm，扫描速度为50mV/sec，相同的溶液给出峰电流为 25μA。在其它条件不变时，扫描速度为25mV/sec和100mV/sec时电流应是多少？把此情况与沉积时间为1min，扫描速度为50mV/sec，转速为4000rpm时观察的情况进行对比？假如在分析液中采用不同的汞离子浓度以改变膜的厚度，在其它条件相同时，对峰电流应当有何影响？

第十一章　耦联均相化学反应的电极反应

11.1　引　　言

在前几章涉及到的若干电化学技术及获得的响应，都是电活性物质（O）在电极上的异相电子传递反应中转变为产物（R）的。在许多情况下，电子传递反应受有物质O或R参加的均相化学反应的干扰。例如，起初O可能不存在，但是，它可以从其它非电活性物质产生，或R可以同溶剂或支持电解质反应。有时，同产物R反应的物质是有意加入的，以便可以用电化学技术测定反应速度或是为了生成新的产物。这一章里我们将介绍耦联均相化学反应的一般类型，叙述不同的技术可能得到什么样的电化学响应，并讨论电化学方法怎样用于推测这些反应的机理。

耦联化学反应由伏契克（Brdička）和威斯纳（Wiesner），以及捷克斯洛伐克极谱学派的其它人于四十年代开始进行研究的。从那时起，已经见到有几百篇涉及各种电分析技术研究耦联反应的理论及应用方面的文章。全面地处理耦联化学反应超出了这本教科书所论述的范围。读者可参阅这一领域中涉及各方面概念的专著及综述性文章[1~6]。

11.1.1　反应的分类

对与异相电子传递步骤相关的均相反应的各种可能的反应历程进行分类时，用字母表示步骤的性质是很方便的。E代表电极表面上电子传递，C代表均相化学反应[7]。因此，在电子传递之后，产物接续参加化学反应的反应机理应当表示为*EC*反应。在下述方程式中，假定以W，X，Y和Z表示的物质，在所研究的电势范围内

是非电活性的。

(a) CE反应（前置反应）

$$\mathrm{Y} \rightleftharpoons \mathrm{O} \tag{11.1.1}$$

$$\mathrm{O} + ne \rightleftharpoons \mathrm{R} \tag{11.1.2}$$

此处，电活性物质O是由电极上电子传递之前的反应所产生的。在水溶液中甲醛在汞电极上的还原可作为CE历程的一个例子。甲醛以不可还原的水合式$H_2C(OH)_2$同可还原的$H_2C{=}O$式呈平衡：

$$\mathrm{H_2C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH} \\ \diagdown \mathrm{OH}\end{matrix} \rightleftharpoons \mathrm{H_2C{=}O} + \mathrm{H_2O} \tag{11.1.3}$$

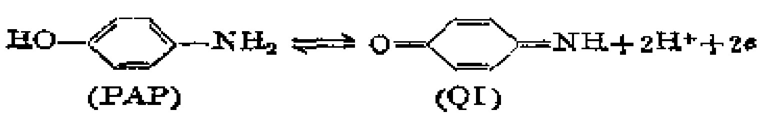
(11.1.3)式的平衡常数有利于水合的形式。因此反应(11.1.3)在$H_2C{=}O$的还原之前，并在某些条件下，电流要受这个反应的动力学控制（给出所谓的动力学电流）。CE历程的其它例子有弱酸和共轭碱的阴离子的还原，醛醣的还原，以及金属络合物的还原。

(b) EC反应（后续反应）

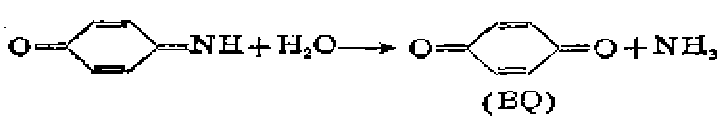
$$\mathrm{O} + ne \rightleftharpoons \mathrm{R} \tag{11.1.4}$$

$$\mathrm{R} \rightleftharpoons \mathrm{X} \tag{11.1.5}$$

在这种情况下，电极反应的产物R反应（例如同溶剂）生成一种物质，这种物质在O发生还原的电势下是非电活性的。在酸性水溶液中的对氨基苯酚在铂电极上的氧化就是这种历程的一个例子。



(11.1.6)



(11.1.7)

式中在初始电子传递反应中形成的醌亚胺（QI），经水解反应生成苯醌（BQ），苯醌在这些电势下既不被氧化也不被还原。这种类型的反应程序经常发生，因为一种物质的电化学氧化或电化学还原经常生成一种有反应能力的物质。例如，在质子惰性的溶剂中〔如在乙腈（CH_3CN）或N, N-二甲基甲酰胺（$Me_2NHC{=}O$）中〕，一些

有机化合物的特征是一电子还原和氧化而生成有趋向二聚化的自由基或自由基离子：

$$R + e \rightleftharpoons R^{\mp} \tag{11.1.8}$$

$$2R^{\mp} \rightarrow R_2^{2-} \tag{11.1.9}$$

（例如，式中R是一个活性的烯烃，如二乙基富马酸盐）。在这个例子中，电子传递之后的反应是一个二级反应，有时把这种情况表示为EC_2反应。往往还有另一种化学反应接在第一个化学反应之后；如在烯烃的二聚化中，接有质子化反应：

$$R_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow R_2H_2 \tag{11.1.10}$$

这种程序是一种ECC（或EC_2C）反应。

（c）催化（EC′）反应

$$O + ne \rightleftharpoons R \tag{11.1.11}$$

$$R + Z \rightarrow O + Y \tag{11.1.12}$$

（O 再生，箭头由 11.1.12 的 O 返回 11.1.11 的 O）

EC反应的一种特殊类型是产物同溶液中非电活性物质Z反应生成O。如果存在的物质Z远过剩于O，那么（11.1.12）是一个假一级反应。在能够氧化Ti(Ⅲ)的物质（例如NH_2OH或ClO_3^-）存在下，Ti(Ⅳ)的还原是这种历程的一个例子：

$$\mathrm{Ti(IV)} + e \rightarrow \mathrm{Ti(III)} \quad \xrightarrow{ClO_3^-,\ NH_2OH} \mathrm{Ti(IV)} \tag{11.1.13}$$

因为羟胺或氯酸根离子能被Ti(Ⅲ)所还原，从热力学上说，在这些电势下它们理应是可以在汞电极上还原的。然而并不如此，因为它们在电极上还原的速度非常之小。EC'反应的另一些例子是Fe(Ⅲ)在H_2O_2存在下的还原，以及I^-在草酸盐存在下的氧化。一个重要的EC′反应是产物可以还原质子的或溶剂的那些在汞上的还原反应（所谓氢催化反应）。

（d）ECE反应

$$O_1 + n_1e \rightleftharpoons R_1 \quad E_1^0 \tag{11.1.14}$$

$$R_1 \xrightarrow{(+Z)} O_2 \tag{11.1.15}$$

$$O_2 + n_2e \rightleftharpoons R_2 \quad E_2^0 \qquad (11.1.16)$$

当后续化学反应的产物在O_1/R_1的电子传递反应的电势下是电活性时，可以发生第二个电子传递反应。这种历程的例子是卤代硝基芳香族化合物在对质子惰性的介质（如液氨或N，N–二甲基甲酰胺）中的还原，其反应按下式进行（X＝Cl，Br，I）：

$$XC_6H_4NO_2 + e \rightleftharpoons XC_6H_4NO_2^{\overline{\cdot}} \qquad (11.1.17)$$

$$XC_6H_4NO_2^{\overline{\cdot}} \rightarrow X^- + \cdot C_6H_4NO_2 \qquad (11.1.18)$$

$$\cdot C_6H_4NO_2 + e \rightleftharpoons \bar{:}C_6H_4NO_2 \qquad (11.1.19)$$

$$\bar{:}C_6H_4NO_2 + H^+ \rightarrow C_6H_5NO_2 \qquad (11.1.20)$$

因为质子化作用接在第二个电子传递步骤之后，故实际上是一种ECEC反应程序。然而，ECE程序的确定并不那样直观。因为O_2物质比O_1物质更容易还原（因为$E_1^0 < E_2^0$），所以扩散离开电极的R^1物质能够还原O_2。因此，对于上述的例子来说，可以发生如下的反应：

$$XC_6H_4NO_2^{\overline{\cdot}} + \cdot C_6H_4NO_2 \rightleftharpoons XC_6H_4NO_2 + \bar{:}C_6H_4NO_2 \qquad (11.1.21)$$

在本体溶液中发生的第二个电子传递〔有时称为歧化（DISP）机理〕的情况和在电极表面上发生第二个电子传递的实际的ECE情况之间的辨别不是简单的事[8]。

当O_2的还原在比O_1更负的电势下发生时（即$E_1^0 > E_2^0$），出现了我们称之为ECE′的这种反应历程的第二种类型。在这种情况下，第一个还原波所观察到的反应是EC反应；然而，第二个还原波是ECE′的反应的特征反应。

例如，还可能存在若干其它的产物同反应物耦联的反应历程。许多历程可以作为上述一些情况的组合体或变体来看待，所观察到的行为取决于电子传递和均相反应的可逆性或不可逆性（即逆反应的重要性）。例如，可以把EC反应按照反应是可逆的（r），准可逆的（q）或者不可逆的（i），再细分为E_rC_r，E_rC_i，E_qC_i等等。除通过光谱技术（见第十四章）以及溶剂和反应条件的合理变化鉴别中间体外，从六十年代中期以来，采用电化学的方法对复杂反应

历程的推断方面已引起人们的关注并取得了许多成就。一个复杂的例子是在液氨中有质子施主（ROH）存在下，硝基苯（$PhNO_2$）还原为苯胺，它曾作为EECCEEC 过程加以分析[9]；即

$$PhNO_2 + e \rightleftharpoons PhNO_2^{\overline{\cdot}} \quad (11.1.22)$$

$$PhNO_2^{\overline{\cdot}} + e \rightleftharpoons PhNO_2^{2-} \quad (11.1.23)$$

$$PhNO_2^{2-} + ROH \rightleftharpoons Ph\overset{O}{N}OH^- + RO^- \quad (11.1.24)$$

$$Ph\overset{O}{N}OH^- \rightarrow PhNO(\text{亚硝基苯}) + OH^- \quad (11.1.25)$$

$$PhNO + e \rightleftharpoons PhNO^{\overline{\cdot}} \quad (11.1.26)$$

$$PhNO^{\overline{\cdot}} + e \rightleftharpoons PhNO^{2-} \quad (11.1.27)$$

$$PhNO^{2-} + 2ROH \rightarrow Ph\overset{H}{N}OH + 2RO^- \quad (11.1.28)$$

11.1.2 耦联反应对测量的影响

通常，有干扰作用的化学反应可以影响正向反应参数（例如伏安法的极限电流或峰电流），正向反应特征电势（例如$E_{1/2}$或E_p），以及反向参数（例如i_{pa}/i_{pc}）的测量。为了更细致且定量的分析，定性地理解不同反应类型如何影响某一技术的各种参数，在选择可能的反应历程时是有用的。这里我们假设未受干扰的电极反应（$O + ne \rightleftharpoons R$）的特性已经测得，再研究干扰的耦联反应是如何影响这些特性的。

（a）对正向参数（$i, Q, \tau, \cdots$）的影响 正向反应的极限电流受耦联反应影响的程度决定于反应的历程。对于一个EC反应，O的流量变化不大，因此，极限电流（或Q_f或τ_f）仅受轻微的干扰。另一方面，对于一个催化反应（EC′），因为O由于反应得到补充，故极限电流将要增加。极限电流增加的程度取决于实验的持续时间（或特征时间）。对于很短时间的实验，因为产生反应没有足够的时间再生出可观数量的O，所以i_l接近未受干扰反应的值。对较长

持续时间的实验，i_l将随时间不断地增加。同样的原则适用于ECE历程，不同的是在较长持续时间的实验中，i_l的增加有一个上限。

(b) 对特征电势的影响 ($E_{1/2}$, E_p, …) 对正向反应的电势的影响方式不仅取决于耦联反应的类型和实验持续的时间，还取决于电子传递反应的可逆性。研究一下E_rC_r的情况，即可逆的（能斯特型）电极反应由一个不可逆的化学反应来接续：

$$O + ne \rightleftharpoons R \rightarrow X \qquad (11.1.29)$$

在实验时电极电势由能斯特方程给出：

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)} \qquad (11.1.30)$$

式中$C_O(x=0)/C_R(x=0)$由实验条件决定。后续反应的影响是降低$C_R(x=0)$，因之使$C_O(x=0)/C_R(x=0)$提高。于是，在任意的电流下，电势将比干扰不存在时要正，而且波将朝正电势的方向移动（这种情况可见1.5.2节中的稳态近似）。对于电子传递完全不可逆的EC反应，因为在此情况下$i-E$特性不包括含有$C_R(x=0)$的项，所以后续反应不引起E的改变。

(c) 对反向参数 (i_a/i_c, τ_r/τ_f, …) **的影响** 反向的结果对于扰的化学反应通常是很敏感的。例如，对于E_rC_i反应，不存在干扰时其循环伏安法的i_{pa}/i_{pc}应该是1（或者对于计时电势法，τ_r/τ_f应该是1/3）。在后续反应存在时，因为R通过反应及扩散将从电极表面附近除去，故$i_{pa}/i_{pc}<1$（或$\tau_r/\tau_f<1/3$）。对于催化（EC′）反应，发现有同样的影响。此时不仅反向贡献受到降低，而且正向参数也会增加。

11.1.3 时间窗口和可达到的速度常数

正如前面讨论中所指出的那样，干扰反应对测量到的电极反应参数的影响，取决于电化学实验过程中反应进行的程度。速度常数为k的化学反应的特征寿命，当反应物初始浓度为C_i时，对于一级反应为$t_1'=1/k$（式中t_1'是反应物浓度降至初始值的37%所需的时间），对于二级反应（例如二聚作用）为$t_2'\simeq 1/kC_i$（t_2'是浓度降至

初始值的一半所需的时间)。如果电化学作用的持续时间 τ 比 $t_{1/2}$ 或 $t'_{1/2}$ 小，那么电子传递反应基本上不受干扰。如果 $t_{1/2} \ll \tau$，干扰反应就将有很大的影响。对于一个使用特定仪器的已知方法，可用的实验时间是有一定范围的（时间窗口）。最短的有用时间常常由双层充电和仪器的响应所限制（这可能为激励仪器，测量仪器或电解池的设计所控制)。最长的有用时间经常由自然对流的出现或电极表面的干扰所决定。这种时间窗口对于不同的电化学技术是各不相同的（表11.1.1)。要想研究一个耦联反应，它的特征寿命必须在给定技术的时间窗口之内。因此，计时电势法在研究大约 0.02～$10^3 sec^{-1}$速度常数的一级反应应当是有效的。适用于最快速反应研究的技术是旋转圆盘技术或交流方法，而电量法对于很慢速的反应是最好的方法。因而，研究一个反应所采取的对策是改变方法中的实验变量（例如扫描速度，旋转速度或施加的电流)，并测定正向参数（例如$i_p/v^{1/2}C$, $i\tau^{1/2}/C$和$i_l/\omega^{1/2}C$)，特征电势(例如E_p和$E_{1/2}$)，以及反向参数（例如i_{pa}/i_{pc}, i_r/i_f和Q_r/Q_f）如何变化。这些参数变

表 11.1.1 各种电化学技术的近似时间窗口

技　术	时间参数	参数的一般范围①	时间窗口(sec)②
交流极谱	$1/\omega=(2\pi f)^{-1}$(sec) (f=频率，Hz)	$\omega=10-6000 sec^{-1}$	2×10^{-4}～0.1
旋转圆盘电极伏安法	$1/\omega=(2\pi f)^{-1}$(sec) (f=旋转速度，r/sec)	$\omega=30-1000 sec^{-1}$	10^{-3}～0.3
计时电势法 计时电流法 计时电量法	t(sec) τ(sec) （正向持续时间）	10^{-3}～50sec	10^{-3}～50
线性扫描伏安法 循环伏安法	RT/Fv(sec)	v=0.02～100V/sec	10^{-4}～1
直流极谱法	t_{max}(sec)（滴落时间）	1～5(sec)	1～5
电量法 宏观电解法	t（电解持续时间）(sec)	100～3000(sec)	100～3000

① 表示通用的范围。在良好的条件下，这些极限常常可扩展到较短的时间。例如已经报导过在毫秒范围内的电势和电流阶跃和1000V/sec的电势扫描。

② 这个时间窗口仅仅认为是近似值。用11.3节中将要讨论的无因次参数 λ，对化学反应干扰电化学响应的条件将给予很好的描述。

化的方向和程度，提供了确定所涉及的机理类型的特征判据，而且测量本身提供了计算耦联反应速度常数大小的数据。

11.2 伏安法的理论处理

11.2.1 基本原理

不同的伏安法（例如，极谱法，线性扫描伏安法和计时电势法）和各种动力学场合的理论处理，一般采用以前描述的步骤。以必要的初始条件与边界条件解相应的偏微分方程式（通常扩散方程要作些修改，以考虑生成的或消耗的研究物质的耦联反应）。例如，讨论一下E_rC_i反应历程：

$$\mathrm{O} + ne \rightleftharpoons \mathrm{R}\text{（在电极上）} \qquad (11.2.1)$$

$$\mathrm{R} \xrightarrow{k} \mathrm{Y}\text{（在溶液中）} \qquad (11.2.2)$$

对于物质O，没有修改的扩散方程仍然适用，因为O并不直接参加反应（11.2.2）；因此

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O\left[\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2}\right] \qquad (11.2.3)$$

然而，对于物质R，菲克定律必须修改，因为在溶液的一定距离内，R不仅因扩散离去，而且也因一级化学反应而消除。鉴于由化学反应引起的R浓度改变的速度为

$$\left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t}\right]_{\text{chem.rxn.}} = -kC_R(x,t) \qquad (11.2.4)$$

对物质R合适的方程式为

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R\left[\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2}\right] - kC_R(x,t) \qquad (11.2.5)$$

假设开始只有O物质存在，初始条件照例是

$$C_O(x,0) = C_O^* \quad C_R(x,0) = 0 \qquad (11.2.6)$$

电极表面上一般的边界条件为

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=-D_R\left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

(11.2.7)

并且当 $x\to\infty$时，可用

$$\lim_{x\to\infty}C_O^*(x,t)=C_O^*\quad \lim_{x\to\infty}C_R(x,t)=0 \qquad (11.2.8)$$

第六个必要的边界条件正如第五章到第九章所叙述的那样，取决于具体的技术和电子传递反应（11.2.1）的可逆性。例如，对于电势阶跃到阴极电流区的实验，$C_O(0,t)=0$。假设（11.2.1）是可逆的时，阶跃到任意电势下，必要的条件是〔见(5.4.6)式〕

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=\theta=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E^{0'})\right] \qquad (11.2.9)$$

至于计时电势法

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=\frac{i}{nFA} \qquad (11.2.10)$$

应当注意，对Y物质不必写出方程式，因为它的浓度并不影响电流或电势。然而，如果反应（11.2.2）是可逆的，则Y物质的浓度就应该在$\partial C_R(x,t)/\partial t$的方程中表现出来，而且应提供$\partial C_Y(x,t)/\partial t$的方程，Y的初始条件及边界条件（见表11.2.1的第3条）。通常，理论处理用的方程式直接从扩散方程和相应的均相反应速度方程导出来。表 11.2.1 中给出几种不同反应历程的方程式，并给出电势阶跃，电势扫描，电流阶跃等技术的相应边界条件。

表11.2.1所列一些方程式的解，常常借助于方程式的代入及组合，通过标准拉普拉斯变换技术（对于一级耦联反应）而得出。复杂的反应历程和包含较高反应级数的体系，一般需要用数值法或数字模拟的方法。可以应用响应函数原理得到反向实验的一些结果。在用旋转圆盘电极进行研究时，要将适当的动力学项附加到对流-扩散方程式中，至于交流技术，表11.2.1中的方程式以卷积得到的形式解出$C_O(0,t)$和$C_R(0,t)$〔在适当的条件下，相当于（9.2.14）和（9.2.15）式〕。代入电流表达式（9.2.3），于是得到最终的表

表 11.2.1 伏安法中几种不同耦联均相化学反应的修改的扩散方程及边界条件

历 程	反 应	扩散方程(所有x和t)	普遍初始条件及半无限边界条件($t=0$和$x\to\infty$)	电势阶跃及电势扫描边界条件(在$x=0$)	电流阶跃边界条件(在$x=0$)
1.C_rE_r	$Y\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}O$ $O+ne\rightleftharpoons R$	$\frac{\partial C_Y}{\partial t}=D_Y\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2}-k_fC_Y+k_bC_O$ $\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}+k_fC_Y-k_bC_O$ $\frac{\partial C_R}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}$	$C_O/C_Y=K$ $C_O+C_Y=C^*$ $C_R=0$ (注1)	$\frac{C_O}{C_R}=\theta S(t)$ (注2)	$\frac{\partial C_O}{\partial x}=\frac{i}{nFAD_O}$
2.C_rE_i	$Y\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}O$ $O+ne\rightarrow R$	(同上)	(同上)	$D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)=k'C_Oe^{bt}$ (注3)	(同上)
3.E_rC_r	$O+ne\rightleftharpoons R$ $R\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}Y$	$\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}$ $\frac{\partial C_R}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}-k_fC_R+k_bC_Y$ $\frac{\partial C_Y}{\partial t}=D_Y\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2}+k_fC_R-k_bC_Y$	$C_O=C_O^*$ $C_R=C_Y=0$ (注1)	(如上述C_rE_r)	(同上)

续表

历　程	反　　应	扩散方程（所有x和t）	普遍初始条件及半无限边界条件（$t=0$和$x\to\infty$）	电势阶跃及电势扫描边界条件（在$x=0$）	电流阶跃边界条件（在$x=0$）
4. E_rC_i	$O+ne \rightleftharpoons R$ $R \xrightarrow{k_f} Y$	（同上，且$k_b=0$） （C_Y不必写出方程式）	（同上）	（如上述C_rE_r）	（同上）
5. E_rC_{2i}	$O+ne \rightleftharpoons R$ $2R \xrightarrow{k_f} X$	$\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}$ $\frac{\partial C_R}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}-k_fC_R^2$	（同上）	（如上述C_rE_r）	（同上）
6. E_rC_i'	$O+ne \rightleftharpoons R$ $R \xrightarrow{k_f} O$	$\frac{\partial C_O}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}+k_fC_R$ $\frac{\partial C_R}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}-k_fC_R$	$C_O=C_O^*$ $C_R=0$ （注1）	（如上述C_rE_r）	（同上）

续表

历 程	反 应	扩散方程(所有x和t)	普遍初始条件及半无限边界条件 ($t=0$和$x\to\infty$)	电势阶跃及电势扫描边界条件 (在$x=0$)	电流阶跃边界条件 (在$x=0$)
7.$E_rC_iE_r$	$O_1+n_1e \rightleftharpoons R_1$ $R_1 \xrightarrow{k_f} O_2$ $O_2+n_2e \rightleftharpoons R_2$	$\frac{\partial C_{O1}}{\partial t}=D_{O1}\frac{\partial^2 C_{O1}}{\partial x^2}$ $\frac{\partial C_{R1}}{\partial t}=D_{R1}\frac{\partial^2 C_{R1}}{\partial x^2}-k_fC_{R1}$ $\frac{\partial C_{O2}}{\partial t}=D_{O2}\frac{\partial^2 C_{O2}}{\partial x^2}+k_fC_{R1}$ $\frac{\partial C_{R2}}{\partial t}=D_{R2}\frac{\partial^2 C_{R2}}{\partial x^2}$	$C_{O1}=C^*$ $C_{R1}=C_{O2}=C_{R2}=0$	$\frac{C_{O1}}{C_{R1}}=\theta_1S(t)$ $\frac{C_{O2}}{C_{R2}}=\theta_2S(t)$ (注4)	$D_{O1}n_1\left(\frac{\partial C_{O1}}{\partial x}\right)+D_{O2}n_2\left(\frac{\partial C_{O2}}{\partial x}\right)=\frac{i}{FA}$

注：（1）$D_O\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0}=-D_R\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)_{x=0}$ $D_Y\left(\frac{\partial C_Y}{\partial x}\right)_{x=0}=0$

（2）在电势扫描的情况下，$\theta=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i-E^0)\right]$ $S(t)=\exp\left(-\frac{nF}{RT}vt\right)$ E_i=初始电势 v=扫描速度

当电势阶跃至电势E时，$\theta=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E^{0\prime})\right]$ $S(t)=1$

（3）在扫描速度为v时，从E_i扫描，或者以$v=0$阶跃至E_i， $k'=k^0\exp\left[\frac{-\alpha n_a F}{RT}(E_i-E^0)\right]$ $b=\frac{\alpha n_a F}{RT}v$

（4）在电势扫描的情况下，$\theta_j=\exp\left[\frac{n_jF}{RT}(E_i-E_j^0)\right]$ $E_j^{0\prime}$相应于$O_j+n_je \rightleftharpoons R_j$

对于电势阶跃，$\theta_j=\exp\left[\frac{n_jF}{RT}(E-E_j^{0\prime})\right]$

达式。

11.2.2 电流阶跃（计时电势）法中E_rC_i历程的解

为了阐明涉及耦联化学反应问题解的分析方法以及理论结果的处理，我们讨论一下恒流激励时的E_rC_i历程。表11.2.1给出主宰这种条件的方程式，这些方程式在11.2.1节曾经讨论过。

（a）正向反应 $C_O(x,t)$的方程式与不存在后续反应时的方程式是相同的，即（7.2.13）：

$$C_O(0,t)=C_O^*-\frac{2it^{1/2}}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}} \tag{11.2.11}$$

因此，在这种情况下，正向过渡时间τ_f〔当$C_O(0,t)=0$时〕不受干扰，而$i\tau_f^{1/2}/C_O^*$是由（7.2.14）给出的一个常数。然而，$C_R(x,t)$则不同，并且，这就造成$E-t$曲线的差异。以（11.2.6）为初始条件，（11.2.5）的拉氏变换给出

$$s\overline{C_R}(x,s)=D_R\left[\frac{d^2\overline{C_R}(x,s)}{dx^2}\right]-k\overline{C_R}(x,s) \tag{11.2.12}$$

$$\left[\frac{d^2\overline{C_R}(x,s)}{dx^2}\right]=\left[\frac{(s+k)}{D_R}\right]\overline{C_R}(x,s) \tag{11.2.13}$$

以$\lim\limits_{x\to\infty}\overline{C_R}(x,s)=0$为边界条件解此方程，得

$$\overline{C_R}(x,s)=\overline{C_R}(0,\ s)\exp\left[-\left(\frac{s+k}{D_R}\right)^{1/2}x\right] \tag{11.2.14}$$

用边界条件

$$-D_R\left[\frac{\partial\overline{C_R}(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0}=\frac{\bar{i}(s)}{nFA} \tag{11.2.15}$$

最终得

$$\overline{C_R}(0,s)(s+k)^{1/2}D_R^{1/2}=\frac{\bar{i}(s)}{nFA} \tag{11.2.16}$$

在恒流条件下，对于正向阶跃，

$$\bar{i}(s)=\frac{i}{s} \tag{11.2.17}$$

$$\overline{C}_R(0,s)=\frac{i}{nFAD_R^{1/2}s(s+k)^{1/2}} \tag{11.2.18}$$

并且根据逆变换，

$$C_R(0,t)=\frac{i}{nFAD_R^{1/2}k^{1/2}}\text{erf}\left[(kt)^{1/2}\right] \tag{11.2.19}$$

(b) 电势-时间特性 根据过渡时间方程式(7.2.14)和(11.2.11)，

$$C_O(0,t)=\frac{2i(\tau^{1/2}-t^{1/2})}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}} \tag{11.2.20}$$

对于可逆的电子传递反应，能斯特方程式是适用的，即

$$E=E^{0'}+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \tag{11.2.21}$$

从(11.2.19)到(11.2.21)式得到$E-t$曲线：

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2}\frac{(kt)^{1/2}(\tau^{1/2}-t^{1/2})}{\text{erf}\left[(kt)^{1/2}\right]t^{1/2}} \tag{11.2.22}$$

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)+\frac{RT}{nF}\ln\left\{\frac{2}{\pi^{1/2}}\frac{(kt)^{1/2}}{\text{erf}\left[(kt)^{1/2}\right]}\right\}+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{11.2.23}$$

可以写为

$$E=E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ln\Xi+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{11.2.24a}$$

$$\Xi=\frac{\pi^{1/2}}{2}\frac{\text{erf}\left[(kt)^{1/2}\right]}{(kt)^{1/2}} \tag{11.2.24b}$$

$(RT/nF)\ln\Xi$项表示因化学反应引起的干扰。它对分析Ξ作为无因次项(kt)函数的极限行为是有指导意义的。当$(kt)^{1/2}<0.1$时，$\text{erf}\left[(kt)^{1/2}\right]\approx 2(kt)^{1/2}/\pi^{1/2}$（见附录A）或$\Xi=1$。因此，在足够小的$k$或时间很短的情况下，后续反应将没有影响。这种情况可看成纯扩

散控制区域。当$(kt)^{1/2}$增加时，Ξ变得比较小，故$E-t$曲线朝电势的正方向移动。例如，当$(kt)^{1/2}=1$时，$\mathrm{erf}[(kt)^{1/2}]=0.84$，$\Xi=0.75$，并且波沿电势轴的正方向移动了7mV。当$(kt)^{1/2}\geq 2$时，$\mathrm{erf}[(kt)^{1/2}]\approx 1$，结果$\Xi=\frac{1}{2}(\pi/kt)^{1/2}$。这表示大的$k$或$t$的极限区，并引出纯动力学区域的$E-t$方程：

$$E=E_{1/2}+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{2k^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right)+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln(\tau^{1/2}-t^{1/2}) \tag{11.2.25}$$

值得注意的是，这个方程式在形式上同完全不可逆电子传递反应（不耦联化学反应）的（7.3.6）式非常类似，并且表现出在该区域内E随$\ln(\tau^{1/2}-t^{1/2})$线性变化。这一方程式也可写为

$$E=E_{1/2}+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right)+\left(\frac{RT}{2nF}\right)\ln(kt)+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{11.2.26}$$

或者在$t=\tau/4$时，$E=E_{\tau/4}$，其中

$$E_{\tau/4}=E_{1/2}+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right)+\left(\frac{RT}{2nF}\right)\ln(kt) \tag{11.2.27}$$

$E_{\tau/4}$对$\log(kt)$作图示于图11.2.1。图中实线给出极限扩散区域及动力学区域，而虚线则表示严格的方程式（11.2.24）。当然，区域的边界位置依所用的近似法而定，而极限方程的可用性取决于电化学测量的准确性。例如，如果电势测量趋近于1mV，那么当$25.7\ln[\mathrm{erf}(kt)^{1/2}]\leq 1\mathrm{mV}$或$(kt)^{1/2}\geq 1.5$时，将达到纯动力学区域（当$n=1$，25°下）。

（c）电流反向 电流反向的处理，一般使用同样的方程，并且应用7.4.2节中的零点位移定理。因此，在时间$t_1(t_1\leq\tau_1)$时电流反向，

$$i(t)=i-S_{t_1}(t)(2i) \tag{11.2.28}$$

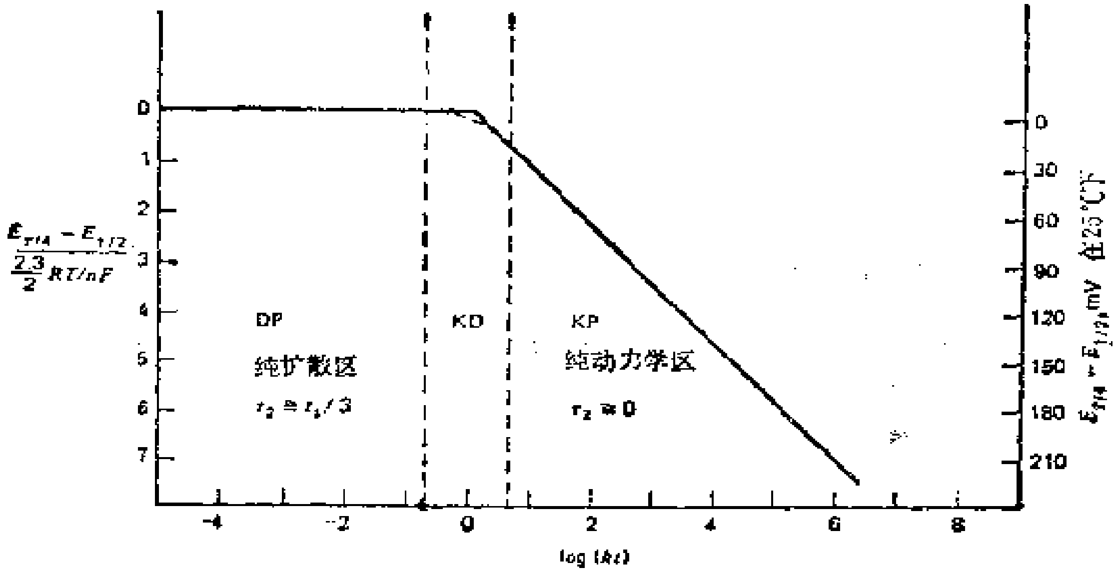


图 11.2.1　E_rC_i反应历程的计时电势法中$E_{\tau/4}$随log(kt)的变化

式中$S_{t_1}(t)$是阶跃函数($t \leqslant t_1$)等于 0 和 ($t > t_1$) 等于 1。

于是

$$\bar{i}(s) = \left(\frac{i}{s}\right)(1 - 2e^{-t_1 s}) \qquad (11.2.29)$$

根据 (11.2.26) 式

$$\overline{C_R}(0,s) = \frac{i}{nFAD_R^{1/2}}\left[\frac{1}{s(s+k)^{1/2}} - \frac{2e^{-t_1 s}}{s(s+k)^{1/2}}\right] \qquad (11.2.30)$$

逆变换给出

$$C_R(0,t) = \frac{i}{nFAD_R^{1/2}}\left[\frac{\text{erf}(kt)^{1/2}}{k^{1/2}} - S_{t_1}(t)\frac{2}{k^{1/2}}\text{erf}\{[k(t-t_1)]^{1/2}\}\right] \qquad (11.2.31)$$

在反向过渡时间$t = t_1 + \tau_2$，$C_R(0,t) = 0$时，结果

$$\text{erf}\{[k(t_1+\tau_2)]^{1/2}\} = 2\text{erf}[(k\tau_2)^{1/2}] \qquad (11.2.32)$$

让我们再来讨论一下极限行为。当 kt_1 的值小时（扩散区域），erf $[(k\tau_2)^{1/2}]$ 接近 $2(k\tau_2)^{1/2}/\pi^{1/2}$，而 erf $\{[k(t_1+\tau_2)]^{1/2}\}$ 接近 $2[k(t_1+\tau_2)]^{1/2}/\pi^{1/2}$。在此条件下，(11.2.32) 式变成无干扰的反

向计时电势方程的恒等式，并且$\tau_2 = t_1/3$。当kt_1的值大时（动力学区域），τ_2趋于0。τ_2/t_1随kt_1的变化示于图 11.2.2 中[10~12]。值得注意的是，如果想从反向测量得到动力学信息，那么只能在中间区域（$0.1 \lesssim kt_1 \lesssim 5$）。$k$的真实数据是通过测定各种$t_1$值下的$\tau_2/t_1$并配合图 11.2.2 中工作曲线的数据而求得[13]。动力学信息也可以从电势随τ_1的移动得到；然而，可逆的$E_{1/2}$必须在k的真实值求得之前就是已知的。

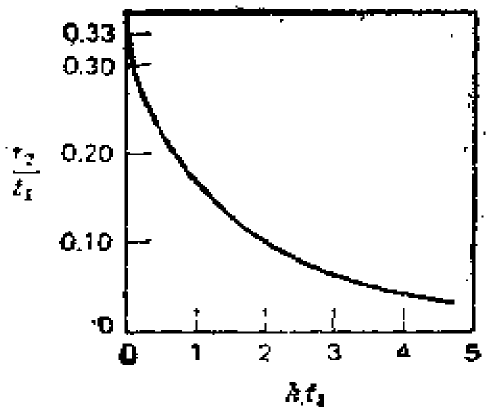


图 11.2.2　E_rC_i反应历程的计时电势法中τ_2/t_1随kt_1的变化

这里给出的处理方法对其它反应历程和伏安技术具有代表性。这些处理的结果一般是在区别各种各样的机理历程方面建立的特征判据，以及在计算速度常数时所用到的工作曲线或表格。这些结果的概述在11.3节中给出。

11.3　暂态伏安法和计时电势法的结果

这一节我们讨论若干重要的，常见的反应历程的伏安法和计时电势法理论处理的结果。

11.3.1　前置反应——C_rE_r

$$Y \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O \tag{11.3.1}$$

$$O + ne \rightleftharpoons R \tag{11.3.2}$$

$$K = k_f/k_b = C_O(x,0)/C_Y(x,0) \tag{11.3.3}$$

该体系的行为，取决于一级反应速度常数k_f和k_b(sec^{-1})，以及平衡常数K两者的大小。关于这种历程的各种技术的相应无因次参数λ，示于表11.3.1中。研究“区域图解”是有益的[14]（图11.3.1），它明确表示出λ和K在什么位置，以及怎样影响电化学参数和在给

定的精度范围内什么时候将观察到极限行为。当K值大时（如≥ 20），（11.3.1）式的平衡大大偏于右边，所以大部分物质早已是电活性物质O的形式。因此，前置反应对电化学响应的影响很小，表现出无干扰的能斯特行为。同样，当k_f和k_b的值小时（如$\lambda<0.1$），前置反应影响很小，并具有能斯特响应的结果，但是O的有效初始浓度由下式给出

$$C_O(x,0)=\frac{C^*K}{(K+1)} \tag{11.3.4}$$

式中

$$C_O(x,0)+C_Y(x,0)=C^* \tag{11.3.5}$$

当λ大到使（11.3.1）式总可以认为是平衡的情况时，反应重又表现为能斯特行为，但是波如同1.5.1节和5.4.5节所描述的那样，依K值大小的程度从无干扰的位置沿电势轴移动。图11.3.1右上部的范围，取决于K和λ。当K小而λ大时，反应进行得很快，以致电极表面附近的反应层内反应物可以认为处于稳态值，而控制体系的微分方程可以由对时间的导数等于零来求解（“反应层处理法”）。这是“纯动力学区域”。怎样选择这些区域的界限的定量描述将在11.3.1(c)节中进行。

表 11.3.1　各伏安法的无因次参数

方　　法	时间参数(s)	无因次动力学参数(λ)		
		C_rE_r	E_rC_i	E_rC_i
计时电流法和极谱法	t	$(k_f+k_b)t$	kt	$k'C_Z^*t$
线性扫描法和循环伏安法	$1/v$	$\frac{(k_f+k_b)}{v}\left(\frac{RT}{nF}\right)$	$\frac{k}{v}\left(\frac{RT}{nF}\right)$	$\frac{k'C_Z^*}{v}\left(\frac{RT}{nF}\right)$
计时电势法	τ	$(k_f+k_b)\tau$	$k\tau$	$k'C_Z^*\tau$
旋转圆盘电极法	$1/\omega$	$(k_f+k_b)/\omega$①	k/ω	$k'C_Z^*/\omega$

① 或$\delta/\mu=1.61k^{1/2}\nu^{1/6}/\omega^{1/2}D^{1/6}$。

（a）极谱法与计时电流法　我们所感兴趣的电流是在$C_O(0,t)=0$的情况下的电流，即极限电流平阶时的电流。对于一个平板电极，假设所有物质的扩散系数都相等（$D_O=D_Y=D$），而且化学平

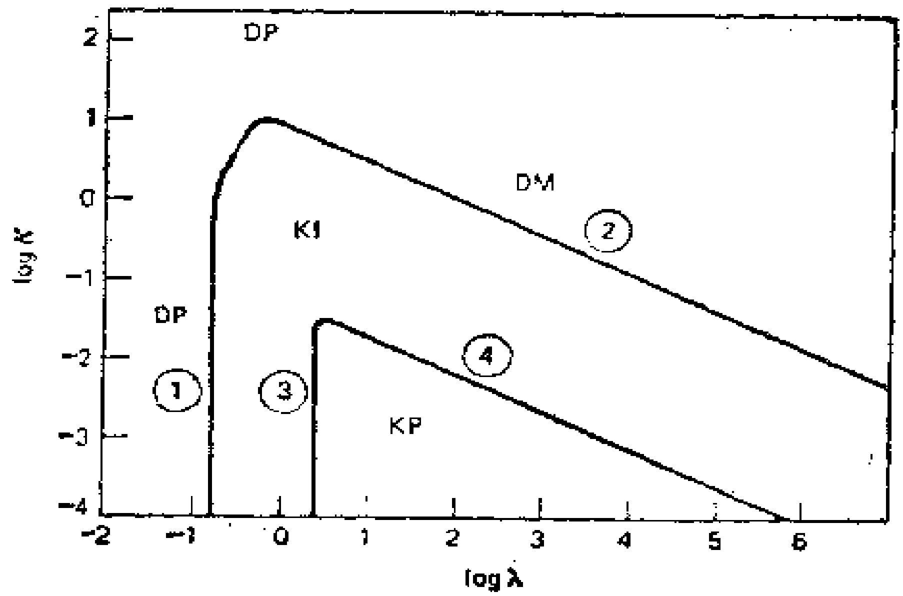


图 11.3.1 对C_rE_r反应，把各类电化学行为作为K和λ（表11.3.1中定义）函数表示为一些区域的图解。所表示的区域为 DP——纯扩散区；DM——根据前置反应的平衡常数修改的扩散区；KP——纯动力学区；KI——中间动力学区。〔引自J. M. Saveant and E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 8,905 (1963).〕

衡有利于Y〔$K \ll 1$，$C_Y(x,0) \simeq C^*$〕时，电流由下式给出[15]

$$i = nFAC^*D^{1/2}k_f^{1/2}K^{1/2}\exp(k_fKt)\mathrm{erfc}[(k_fKt)^{1/2}] \tag{11.3.6}$$

令$(k_fKt)^{1/2}=Z$，上式可写为

$$i = nFAD^{1/2}C^*t^{-1/2}Z\exp(Z^2)\mathrm{erfc}(Z) \tag{11.3.7}$$

应当注意，此式与完全不可逆波的形式相同〔见（5.5.22)〕。当k_f的值大时，函数$Z\exp(Z^2)\mathrm{erfc}(Z)$趋近于$\pi^{-1/2}$，而电流变为扩散控制值$i_d$：

$$i_d = nFAD^{1/2}C^*/(\pi t)^{1/2} \tag{11.3.8}$$

因此，其行为是处于图11.3.1右边的扩散区域中。此时，(11.3.6)式可以写为

$$\frac{i}{i_d} = \pi^{1/2}Z\exp(Z^2)\mathrm{erfc}(Z) \tag{11.3.9}$$

〔与（5.5.23）式和图 5.5.2 的结果相比较〕当自变量很小时，

$Z\exp(Z^2)\mathrm{erfc}(Z)\simeq Z$，则（11.3.9）式变为

$$i=i_d\pi^{1/2}(k_fKt)^{1/2}=nFAD^{1/2}C^*(k_fK)^{1/2} \quad (11.3.10)$$

i 是图11.3.1中纯动力学区域的电流；它与 t 无关，完全由Y转换为O的速度控制。这些方程式对极谱法也完全适用（在扩张面近似的范围内），在极谱法中$t=t_{max}$（滴落时间），而面积A由（5.3.3）式得到；并且采用 5.5.5 节中的方法。考虑球形扩散及不相等的扩散系数的处理方法也曾经提出过[16,17]。应当注意，在极谱法中极限电流是怎样随t_{max}或汞柱的高度 h_{corr} 而改变的。在 k_f 大的情况下（在扩散区域内），i 随 $t_{max}^{1/6}$ 或$h_{corr}^{1/2}$变化。在 k_f 小的情况下，适用（11.3.10）式，i 与t_{max}和h_{corr}无关。

(b) 线性扫描法与循环伏安法　$i-E$ 曲线的形状取决于K和 λ 的数值，即取决于图11.3.1中所讨论的区域[14,15]。K与 λ 的不同数值时的一些典型曲线示于图11.3.2中，在DP及DM区域内，过程为扩散控制。在纯动力学区域（KP），$i-E$ 曲线上不再出现峰，i 趋向于（11.3.10）式所确定的与扫描速度 v 无关的极限值。在此区域内，半峰电势$E_{p/2}$(因为观察到的是平阶不便于研究E_p)随 v 的移动由下式给出

$$\frac{dE_{p/2}}{d\ln v}=\frac{RT}{2nF} \quad (11.3.11)$$

如（11.3.12）式所示，在25℃下，v 提高10倍造成还原峰向正移动 $29/n$ mV。

$$E_{p/2}(V)=E^{0'}-(0.007/n)-(0.029/n)\log k_b+(0.029/n)\log v \quad (11.3.12)$$

当 v 提高（即 λ 下降），并且体系进入中间动力学区域（图11.3.1，区域KI）时，$E_{p/2}$随扫描速度的移动变得较小，而且最终在扩散区域（DP）变得与 v 无关。$E_{p/2}$ 随无因次参数 $K\lambda^{1/2}$ 的移动示于图11.3.3中[18]。曾经提出了表示动力学峰电流i_k与扩散控制电流i_d（在很低的扫描速度下获得）比值的工作曲线[18]（图 11.3.4），并证明符合经验公式

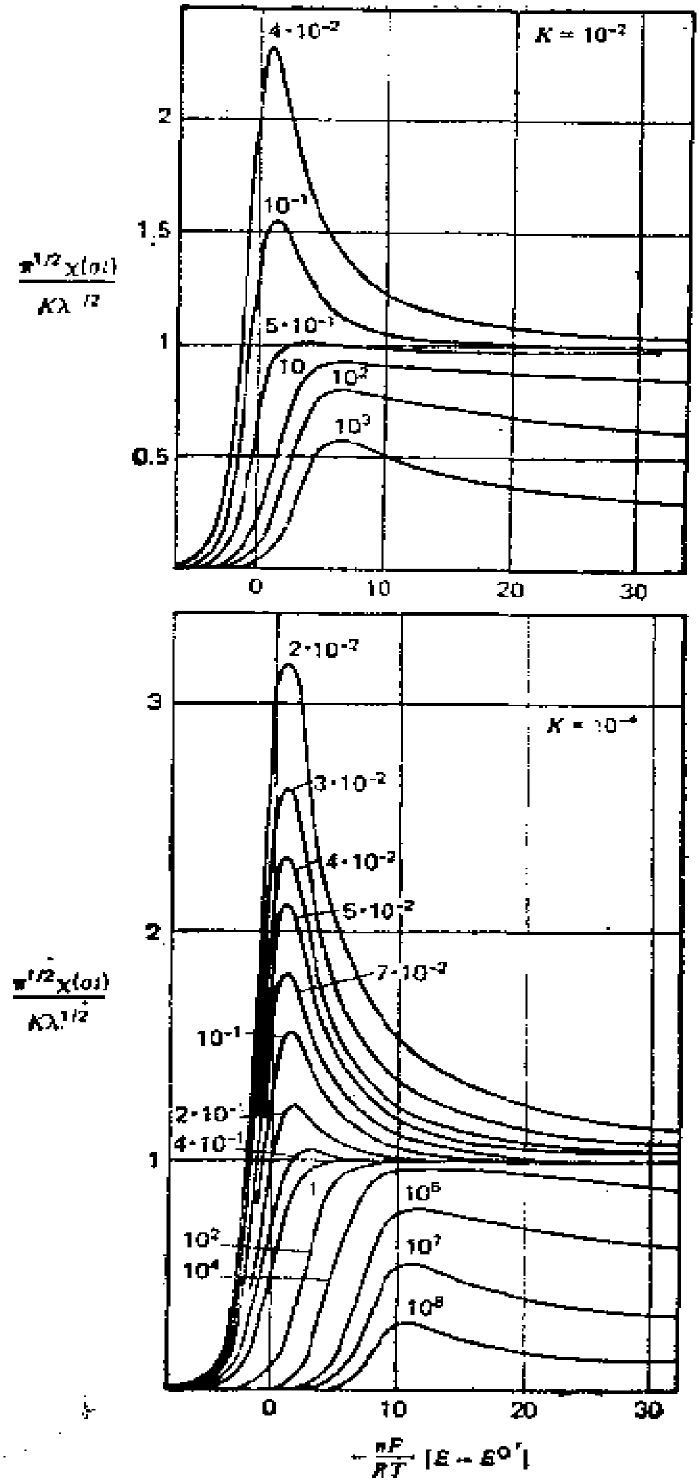


图 11.3.2 C_rE_r反应历程的电流相对电势的曲线[电流以$\pi^{1/2}\chi(\sigma t)/K\lambda^{1/2}$标出，其中$\chi(\sigma t)$由（6.2.16）式确定]，在$K=10^{-2}$（上图）和$K=10^{-4}$（下图）时，$\lambda=[(k_f+k_b)/\nu]/(RT/nF)$的各种数值表示在每一条曲线上。[引自J. M. Saveant and E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 8,905(1963).]

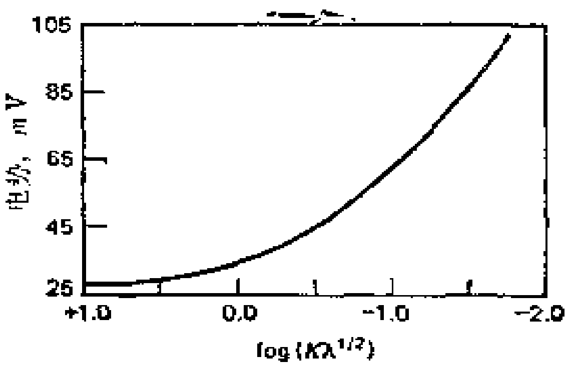


图 11.3.3 C_rE_r反应历程的 $E_{p/2}$随$K\lambda^{1/2}$的变化。电势轴为 $n(E_{p/2}-E_{1/2})-(RT/F)\ln(K/1+K)$。$v$ →表示扫描速度增加的方向。〔引自 R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).〕

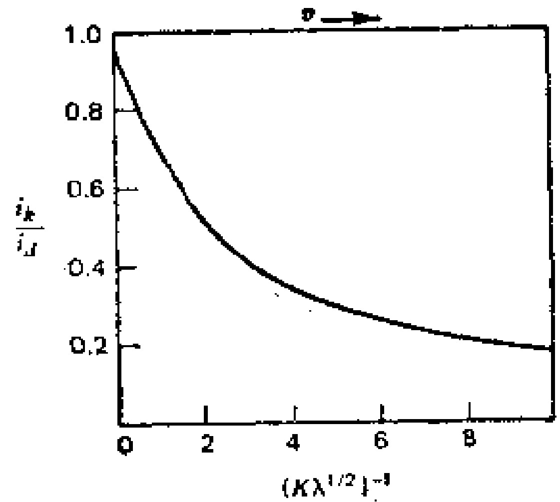


图 11.3.4 C_rE_r反应历程中 i_K/i_d 相对 $(K\lambda^{1/2})^{-1}$的工作曲线。〔引自 R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).〕

$$\frac{i_k}{i_d}=\frac{1}{1.02+0.471/K\sqrt{\lambda}} \qquad (11.3.13)$$

在循环伏安法中，反向扫描的阳极部分并不象正向扫描那样受耦联反应有那么大的影响（图11.3.5）。如图 11.3.6 的工作曲线所示[18]，i_{pa}/i_{pc}的比值（用 6.6 节所描述的根据阴极曲线的延伸测得的i_{pa})随扫描速度的增高而增加。真实的 $i-E$ 曲线可以用级数解法或根据尼科尔森和谢恩[18]提供的表格得到。

(c) 计时电势法　$i-\tau$ 的行为由此方程式[19-21]决定

$$i\tau^{1/2}=\frac{nFAC^*(\pi D)^{1/2}}{2}-\frac{i}{2K}\left[\frac{\pi}{(k_f+k_b)}\right]^{1/2}\mathrm{erf}(\lambda^{1/2}) \qquad (11.3.14)$$

方程式右边第一项是扩散控制反应时的值$i\tau_d^{1/2}$。运用 λ 的定义（表 11.3.1)，于是这个方程式可以写为

$$i\tau^{1/2}=i\tau_d^{1/2}-\frac{i\tau^{1/2}\pi^{1/2}}{2K\lambda^{1/2}}\mathrm{erf}(\lambda^{1/2}) \qquad (11.3.15)$$

或

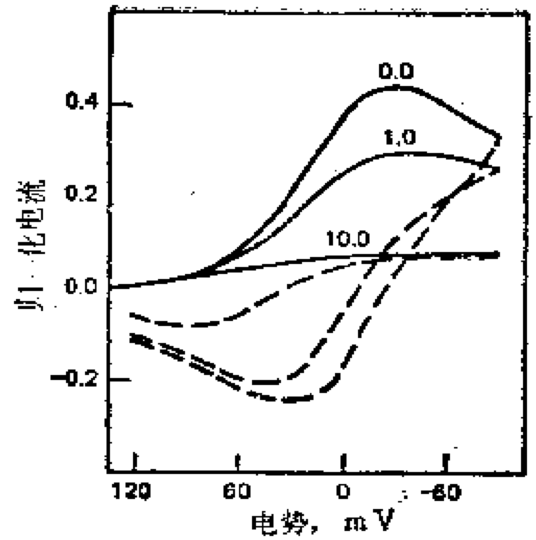


图 11.3.5 C_rE_r反应历程在各种$(K\lambda^{1/2})^{-1}$数值下（表示于曲线上）的循环伏安图谱。电势轴同图11.3.3。〔引自R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706(1964).〕

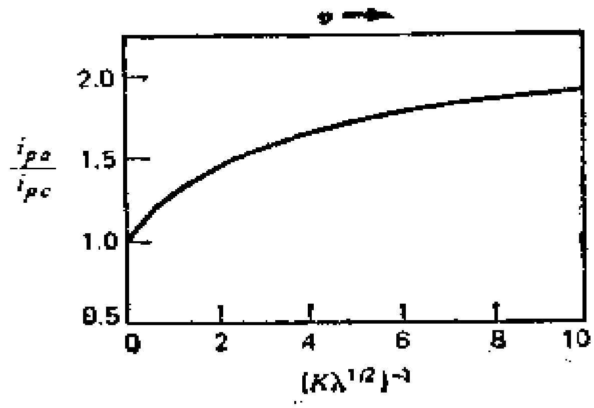


图 11.3.6 阳极峰电流对阴极峰电流的比值作为C_rE_r反应历程的动力学参数的函数。〔引自R. S. Nicholson and I. Shajn, *Anal. Chem.*, 36,706(1964).〕

$$i\tau^{1/2}=\frac{i\tau_d^{1/2}}{1+\dfrac{0.886\,\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})}{K\lambda^{1/2}}} \qquad (11.3.16)$$

在K的各种不同数值下，$i\tau^{1/2}$随$\lambda^{1/2}$的变化示于图11.3.7中。方程式（11.3.16）对于研究$i\tau^{1/2}$的极限行为，以及定出图11.3.1中讨论的各个区域也是有用的。假定$\lambda^{1/2}\leqslant 0.4$，则$\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})/\lambda^{1/2}$趋近于$2/\pi^{1/2}$的极限值（在大约5%的范围内），并且（11.3.6）式就给出$(i\tau^{1/2}/i\tau_d^{1/2})\simeq K/(1+K)$或者给出由$C^*$计算的$C_O(x,0)$而校正的扩散控制反应。因此，上述这种条件即$\log\lambda<-0.8$，就确定了左方的边界线（线1）。在$\lambda$大的情况下（例如$\lambda^{1/2}\geq 1.4$），$\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})\approx 1$，则（11.3.16）式得

$$\frac{i\tau^{1/2}}{i\tau_d^{1/2}}=\left(1+\frac{0.886}{K\lambda^{1/2}}\right)^{-1} \qquad (11.3.17)$$

当$0.886/K\lambda^{1/2}\leq 0.05$或$\log K=1.25-\dfrac{1}{2}\log\lambda$时，该式给出扩散

控制的行为，这表示右方的边界（线2）。当$K\to 0$时，由大的λ值决定纯动力学区域，其边界由$\lambda^{1/2}\geq 1.4$（线3）及（11.3.17）式中右边第二项居支配地位的这一条件来确定。于是，$0.886/K\lambda^{1/2}\geq 10$或$\log K=-\frac{1}{2}\log\lambda-1.05$（线4）。必须指出，这些边界线的准确位置取决于所用的近似的程度。此外，在此动力学区域内，（11.3.14）式变为

$$i\tau^{1/2}=i\tau_d^{1/2}-\frac{i\pi^{1/2}}{2K(k_f+k_b)^{1/2}} \qquad (11.3.18)$$

结果在该区域内$i\tau^{1/2}$对i作图是一条斜率为$-\pi^{1/2}/2K(k_f+k_b)^{1/2}$的直线。这种行为在图11.3.8中明显可见。

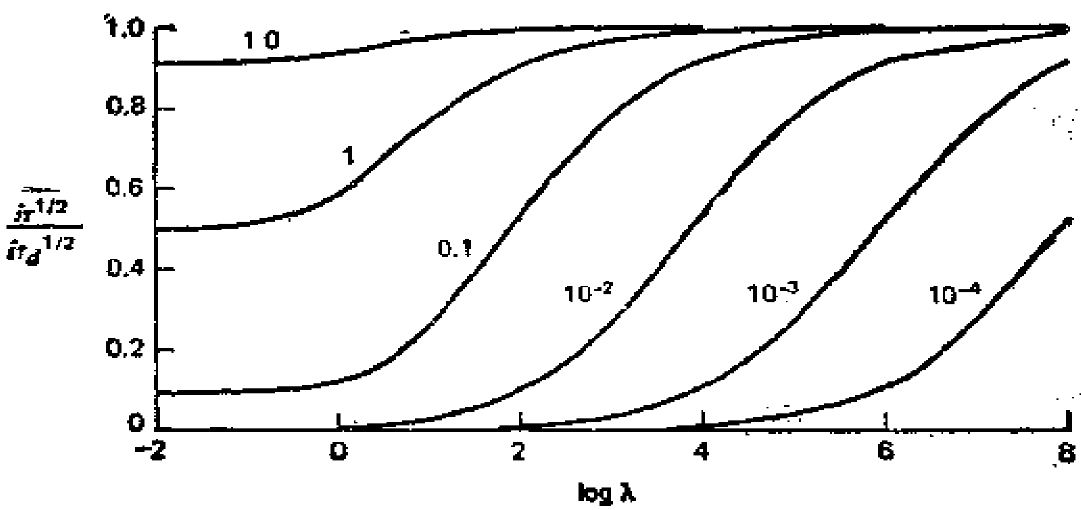


图 11.3.7 在 C_rE_r反应历程的计时电势法研究中，不同K值（曲线上所标出）下$i\tau^{1/2}/i\tau_d^{1/2}$随$\lambda$的变化

在简单的反向计时电势法中，反向过渡时间τ_2与正向过渡时间τ_1的比值是1/3，正如扩散控制的情况一样，与速度常数无关。但是在循环计时电势法中，第三个过渡时间（τ_3）及其后的反向过渡时间，不同于扩散控制的情况[21]。例如，$k\tau_1=1.00$的C_rE_r反应，相对的过渡时间是：$a_1=1.000$，$a_2=0.333$，$a_3=0.665$，$a_4=0.385$，$a_5=0.631$，$a_6=0.410$，可与第7.4.3节中所列的扩散控制值相比。

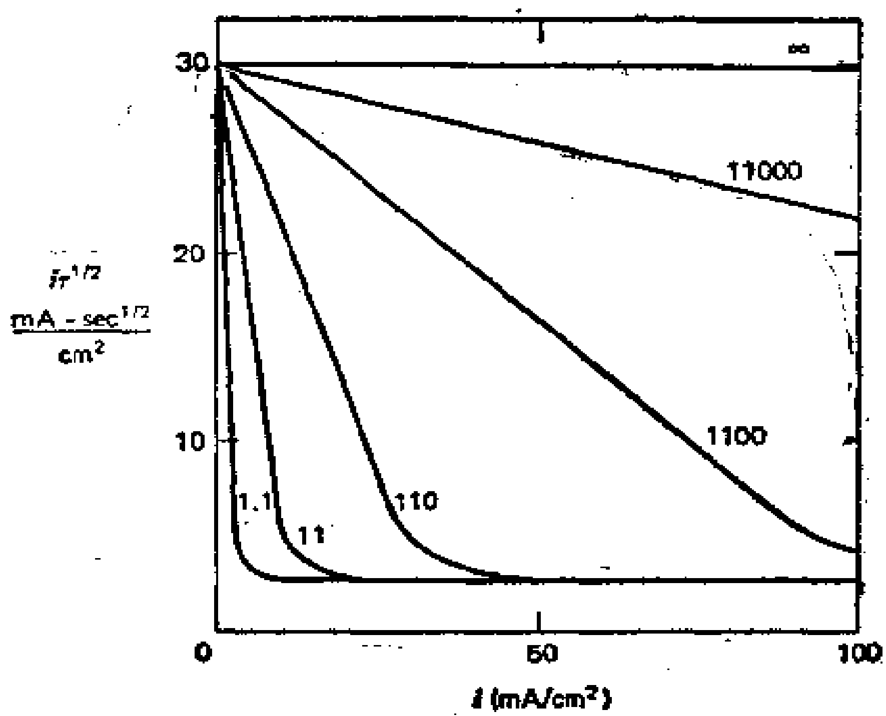


图 11.3.8　不同（k_f+k_b）的数值下（单位为sec^{-1}），$i\tau^{1/2}$随 i 的变化。计算是在$K=0.1$，$C^*=0.11mM$，$D=10^{-5}cm^2/sec$下进行。〔引自P. Delahay and T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2486(1953).〕

11.3.2　前置反应——C_rE_i

这种历程除电子传递反应（11.3.2）是完全不可逆，由电荷传递参数 α 和k^0控制之外，其它与11.3.1节相同。计时电流法和极谱法的极限电流特性并不为电子传递反应的不可逆性所干扰，因为电势阶跃至足以超过快速进行反应（11.3.2）的平衡值。因此，其结果与11.3.1(a）节是相同的。这意味着计时电流法的一个主要优点——即可以选择电势以消除在分析因异相电子传递步骤所引起的行为时的复杂性。另一方面，一旦获得均相反应的速度常数，电势阶跃至不太极端的电势，就可以得到 α 和 k^0的数据。这就需要解更复杂的问题，其中 $C_O(0,t)$ 的边界条件由异相反应速度决定。这一问题我们不在这里讨论。

C_rE_i 反应的情况，在线性扫描伏安法中就已经进行过处[18]；由于电子传递的不可逆性，在反向扫描时观察不到阳极电

流，所以没有必要讨论循环伏安行为。典型的 $i-E$ 曲线示于图11.3.9中，而且极限行为仍与动力学参数 $K\sqrt{\lambda_i}$ 的大小有关，其中 λ_i 为表11.3.1的 λ 因子，式中的 n 由 αn_a 代替：

$$\lambda_i = \frac{(k_f + k_b)}{v}\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right) \qquad (11.3.19)$$

当 λ_i 较小时，除O的浓度是由 $C_O^*[K/(1+K)]$ 给出外，其行为与6.3节所描述的不受干扰的不可逆反应相同。上述情况表示高扫描速度下的极限行为。在 λ_i 大而且 $K\lambda_i^{1/2}$ 也大的情况下，前置反应在整个时间内可以认为完全处于平衡状态，$i-E$ 行为再次变为6.3节中不受干扰的不可逆情况的行为，且波向负方向移动 $(RT/\alpha n_a F)\ln[K/(1+K)]$（从无前置反应时应有的位置）。对于 $K\lambda_i^{1/2}$ 较小的情况（λ_i 大），其行为取决于 k^0 以及 K 和 λ_i，$i-E$ 曲线不再显示出峰，而代之以有平阶的S形。这是纯动力学区域，在此区域极限电流如同 C_rE_r 历程的情况一样，变得与 v 无关。在这种条件下电流为[18]

$$i = \frac{nFAC^*D^{1/2}K(k_f + k_b)^{1/2}}{1 + \left(\frac{\pi D^{1/2}(K+1)v(\alpha n_a F/RT)}{k^0(k_f + k_b)^{1/2}}\right)\exp\left[\frac{\alpha n_a F}{RT}(E - E^{0\prime})\right]}$$

(11.3.20)

尼科尔森[18]和谢恩提出在 $K\sqrt{\lambda_i}$ 的整个范围内，动力学参数可以通过经验公式把 C_rE_i 情况下的动力学峰（或平阶）电流 i_k 拟合到不可逆电荷传递（6.3.13）的扩散控制峰电流 i_d 而获得

$$\frac{i_k}{i_d} = \frac{1}{1.02 + 0.531/K\sqrt{\lambda_i}} \qquad (11.3.21)$$

〔与（11.3.13）式比较〕。

至于计时电势法，τ 的行为仍与 C_rE_r 历程相似，因为波移动到足够负的值时，才能维持所施的恒定电流下所要求的电子传递反应速度，而且11.3.1节的处理方法仍旧适用。

11.3.3 后续反应——E_rC_i

这种情况的计时电势法已在11.2.2节讨论过，并且根据无[illegible]

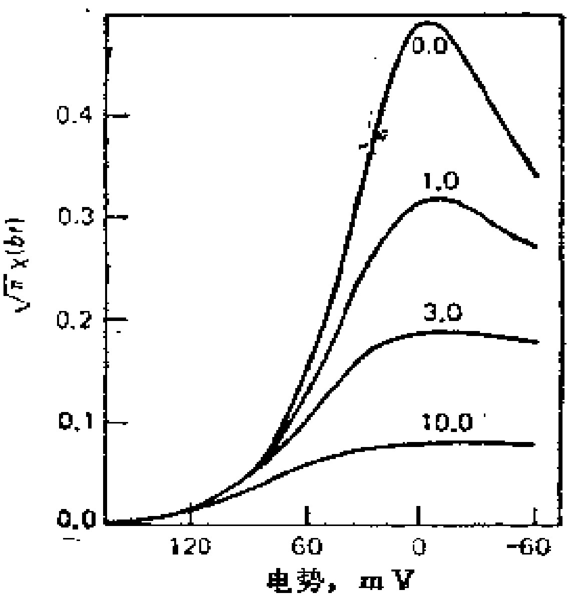


图 11.3.9 在不同的 $(K\lambda_t^{1/2})^{-1}$ 数值下，电流〔以$\pi^{1/2}\chi(bt)$ 来标绘，其中$\chi(bt)$ 如（6.3.8）式所确定〕相对电势的曲线。电势标度为 $(E-E^{0'})\alpha n_a+(RT/F)\ln(\sqrt{\pi Db}/k^0)-(RT/F)\ln[K/(1+K)]$。$b=\alpha n_a F v/RT$；$\lambda_t=(k_f+k_b)/b$。〔引自R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36,706(1964).〕

动力学参数λ（表11.3.1）导出纯扩散行为（DP）和纯动力学行为（KP）的区域为：DP，$\lambda<0.1$；KP，$\lambda>5$（图11.2.1）。一般说这些区域也很好地适用于其它方法。

（a）计时电流法 因为不可逆后续反应不干扰电势阶跃至极限电流区的正向反应，所以从极谱的扩散电流或极限的计时电流的 $i-t$ 曲线不可能得到动力学信息。$i-E$ 波的上升部分及 $E_{1/2}$ 随 t_{max}的移动包含着某些动力学的信息。因为这种行为同线性电势扫描法所见的类似，因此不再分别叙述这些结果了。反应速度常数 k 可以由反向技术得到（见5.7节）（22,23）。较简便的方法是电势阶跃法，它是在 $t=0$时，使电势阶跃至$C_O(x=0)=0$ 的电势，而在 $t=\tau$ 时，使电势阶跃至$C_R(x=0)=0$的电势。i_a（在时间t_r下测得）比i_c（在时间$t_f=t_r-\tau$时测得）（见图5.7.3）的方程式为

$$-\frac{i_a}{i_c}=\phi[k\tau,\ (t_r-\tau)/\tau]-\left[\frac{(t_r-\tau)/\tau}{1+(t_r-\tau)/\tau}\right]^{1/2}$$

（11.3.22）

式中 ϕ 为涉及合流超比级数的一个较为复杂的函数。工作曲线可以由把i_a/i_c作为$k\tau$(即λ) 和$(t_r-\tau)/\tau$的函数来表示的（11.3.22）式得到（图11.3.10）。用数字模拟也可得到类似此情况下计时电流法和计时电量法的工作曲线[23]。如果可以应用 τ 的值给出在有用范围内的λ的话，就可以应用这些工作曲线获得速度常数 k。

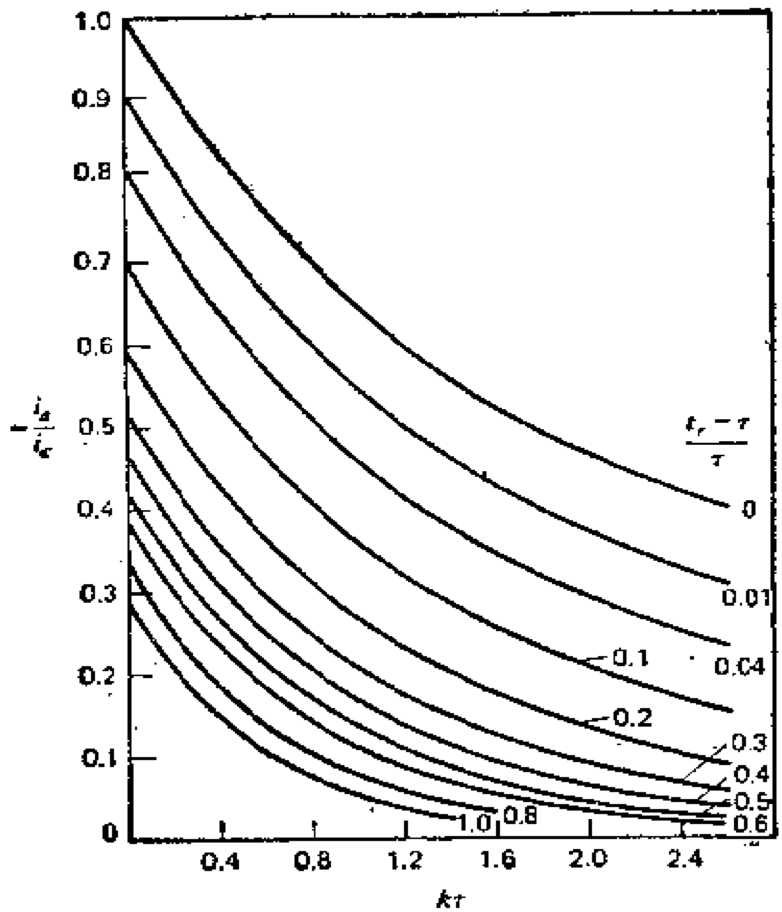


图 11.3.10 在E_rC_i历程时，双电势阶跃计时电流法的工作曲线。i_a＝在时间t_r测量的阳极电流；i_c＝在时间$t_f=t_r-\tau$测量的阴极电流；电势反向的时间＝τ；k＝反应的速度常数。〔引自W. M. Schwarz and I. Shain, *J. Phys. Chem.*, 69,30(1965).〕

(b) 线性扫描法与循环伏安法 E_rC_i 历程的典型曲线示于图11.3.11中[18]。应注意在 λ 小的情况下，得到完全可逆的行为，在 λ 大的情况下（在KP区域），反向扫描观察不到电流，曲线形状类似于完全不可逆电荷传递（6.3.8）式的形状。在此区域内，电流函数只稍随扫描速度而改变（即 λ 从 1 变为10，$i_p/v^{1/2}$约增加 5%）。由于后续反应移到了可逆E_p值的正向的峰，将随 v 的提高向负方向移动（朝向可逆的曲线）（图11.3.12）。在KP区域内，E_p为

$$E_p=E_{1/2}-\frac{RT}{nF}0.780+\frac{RT}{2nF}\ln\lambda \qquad (11.3.23)$$

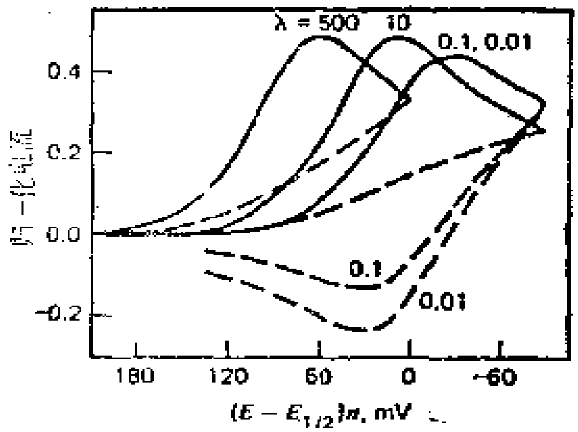


图 11.3.11 在E_rC_i历程中的几种$\lambda = k(RT/nF)/v$ 值时的循环伏安图谱。〔引自R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36,706(1964).〕

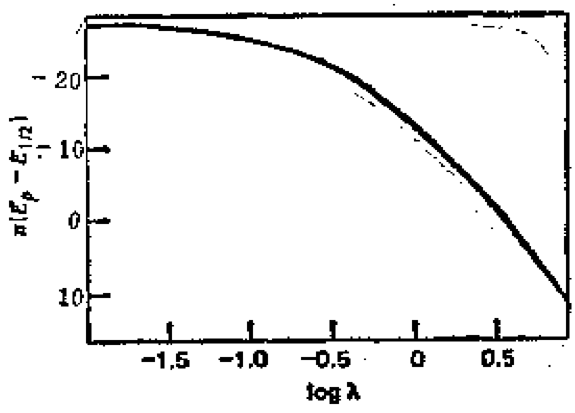


图 11.3.12 在E_rC_i历程中作为 λ 函数的峰电势的变化。〔引自R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36,706(1964).〕

故 v 提高10倍，波朝电势的负方向约移 $30/n$mV（在25°下）。在 λ 中等数值的区域（KO），即5＞λ＞0.1，可以从阳极峰电流与阴极峰电流的比值求得信息（i_{pa}和i_{pc}分别以6.5.1 节所描述的那样来定义）。尼科尔森和谢恩还绘制了作为$k\tau$函数的比值i_{pa}/i_{pc}的图。其中 τ 是$E_{1/2}$及回扫电势E_λ之间的时间。将观察到的值拟合到一条工作曲线（图11.3.13），这样可以计算出k_f的值（假设 $E_{1/2}$ 可以用足

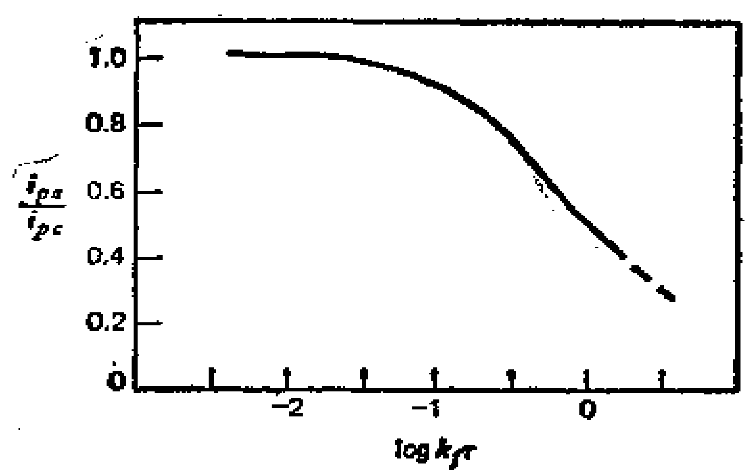


图 11.3.13 作为$k_f\tau$的函数的阳极峰电流与阴极峰电流之比，τ为$E_{1/2}$与回扫电势E_λ之间的时间。〔引自R.S.Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706(1964).〕

够高的扫描速度的实验测定)。然而，应当注意，只有在 λ 小的区域内，反向的数据才能给出动力学信息：

(c) 计时电势法 决定τ, $E-t$ 曲线，以及单反向实验的方程式，已在11.2.2节中给出。循环计时电势法在反复反向时，由于在实验过程中R不可逆地消耗，相对的过渡时间 τ 不断降低[12]。E_rC_i历程的相应的过渡时间与 $k\tau_1$ 无关；当 $k\tau_1=1.00$ 时，$a_1=1.000$，$a_2=0.167$，$a_3=0.384$，$a_4=0.138$，$a_5=0.292$，$a_6=0.120$（与7.4.3节的扩散控制值或与11.3.1节中C_rE_r历程的值可以相比）。

除了这里讨论的不可逆一级后续反应之外，其它方式的 E_rC 历程也曾经处理过。例如，产物R二聚化的情况：

$$2R \xrightarrow{k_2} R_2 \qquad (11.3.24)$$

也已对几种技术进行了处理[23~27]。这种情况与一级反应的区别在于电化学响应对 C_O^* 的依赖关系。此外，$i_p/v^{1/2}$, E_p, …随无因次动力学参数的变化〔对二级反应是$\lambda_2=k_2C_O^*t_1$或$\lambda_2=k_2C_O^*(RT/nFv)$〕也是不同的。例如，对于KP区中的线性扫描伏安法，其峰电势方程为[25,27]

$$E_p=E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ 0.902+\frac{RT}{3nF}\ln\left(\frac{2}{3}\lambda_2\right) \qquad (11.3.25)$$

因此，扫描速度变化10倍，E_p 移动 20mV（在25°下）。其它的EC历程，如可逆后续反应 (E_rC_r)[19,25]或产物R能够与初始的物质O反应的情况[23,28]也均已进行过讨论。

11.3.4 后续反应——E_qC_i

当电荷传递反应的速度足够慢时，所观察到的行为取决于后续反应的 k^0和 α〔对于反应 (11.2.1)〕，以及动力学参数 λ。甚至在快速传递反应中，这种情况也是很明显的，因为正如在E_rC_i反应的讨论中所表明的那样，不可逆后续反应可引起伏安波向正方向移动，并且这种偏离可逆的 $E_{1/2}$值的移动会导致电荷传递反应速度的降低。这里我们仅讨论循环伏安法[29,30]，它对于确定与 k^0 有关的无因次参数Λ是很方便的[30]：

$$\Lambda=\frac{k^{0}}{D^{1/2}v^{1/2}}\left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} \qquad (11.3.26)$$

并且也便于描述表示Λ和λ影响的区域图解法（图11.3.14）的一般行为。不同的区域可以解释如下：当$\lambda<0.1$时，后续反应不起作用，其行为是第六章所叙述的可逆（DO），准可逆（QR），或完全不可逆（IR）电子传递的特征。同样，当Λ值大时（即图11.3.14的上部），反应完全可以认为是可逆的，其行为相当于11.3.3节所述（DP，KO及KP区域）。电子传递和化学的不可逆性共同的作用主要表现在KG区域中（$-0.7<\log\Lambda<1.3$，$-1.2<\log\lambda<0.8$）。参考文献30中，给出作为Λ和λ函数的电化学参数值的表格。例如，在该区域内作为λ及Λ的函数的E_p示于图11.3.15中。从图可见，在25℃下在Λ和λ的值均低时，$(\partial E_p/\partial \log v)$的值随$\lambda$的增加从0改变到$30/n$ mV，而随Λ的增加从0改变到$59/n$ mV。

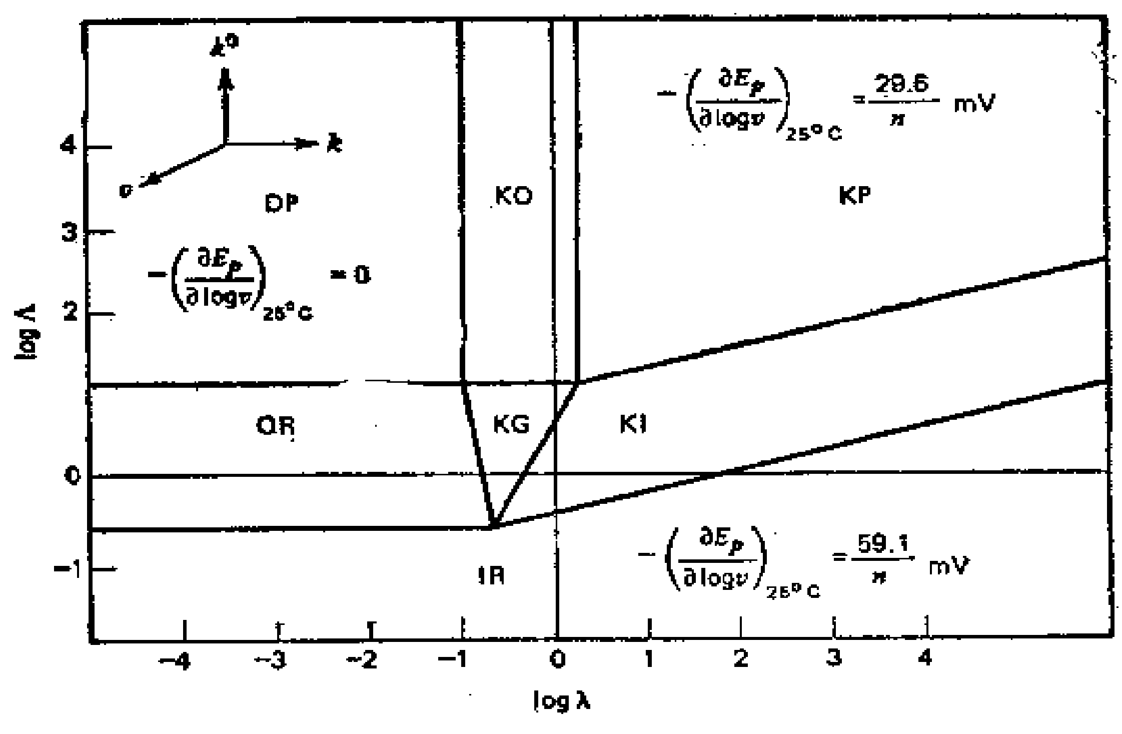


图 11.3.14 E_qC_i历程的区域图；$\lambda=k(RT/nF)/v$；$\Lambda=k^0(RT/nF)^{1/2}/(Dv)^{1/2}$。〔引自L.Nadjo and J.M.Saveant, *J.Electroanal.Chem.*, 48, 113(1973).〕

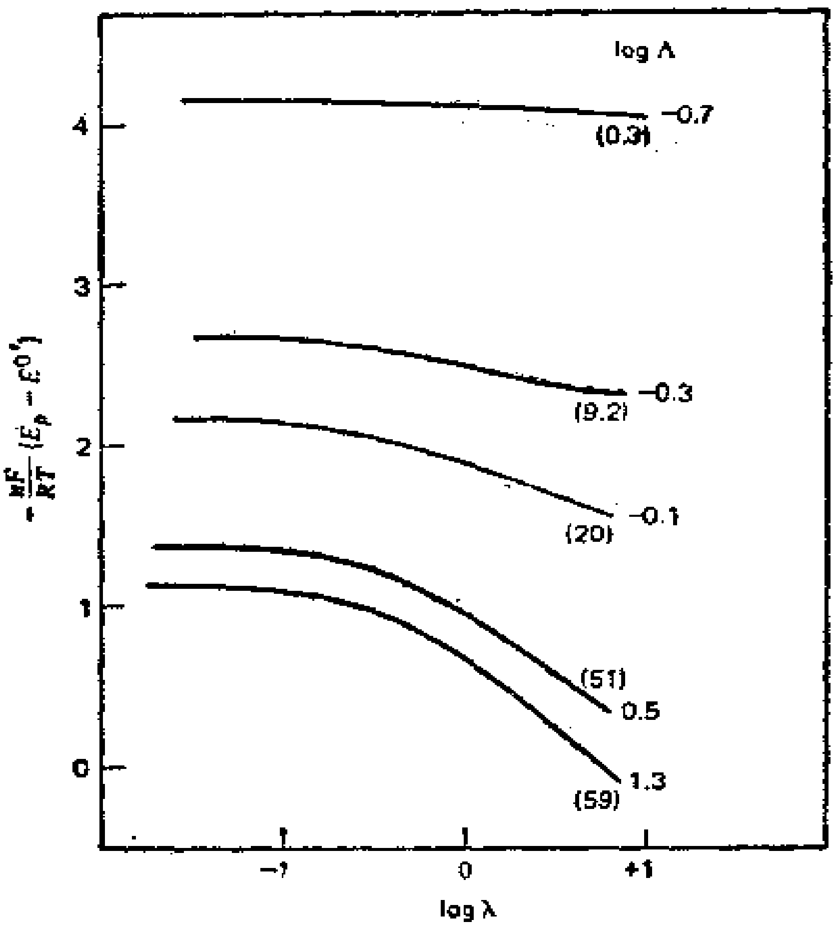


图 11.3.15 E_qC_i情况中，在中间动力学区域（KG），几种$\log\Lambda$值下，E_p随$\log\lambda$函数的变化。括弧中的数字表示每一曲线的极限斜率。〔引自L.Nadjo and J.M.Saveant, *J. Electroanal.Chem.*, 48, 113(1973).〕

11.3.5 催化反应——E_rC_i'

催化反应的历程几乎总是涉及到能在后续化学反应中再生出初始物质的一种非电活性物质（Z）。因此，问题应该是讨论物质Z的二级反应和扩散。

$$O + ne \rightleftharpoons R \tag{11.3.27}$$

$$R + Z \xrightarrow{k'} O + Y \tag{11.3.28}$$

然而，在大多数处理中，假设Z大量过剩，即$C_Z^* \gg C_O^*$，以致在伏安实验过程中，它的浓度基本上不变，并且（11.3.28）式可以认

为是假一级反应。在这些条件下，有意义的动力学参数是

$$\lambda = k' C_Z^* t \text{或} \lambda = \frac{k' C_Z^*}{v}\left(\frac{RT}{nF}\right)$$

(a) 计时电流法 计时电流实验〔$C_O(x=0)=0$〕的极限电流由下式给出[31-33]

$$\frac{i}{i_d} = \lambda^{1/2}\left[\pi^{1/2}\mathrm{erf}(\lambda^{1/2}) + \frac{\exp(-\lambda)}{\lambda^{1/2}}\right] \quad (11.3.29)$$

式中 i_d 是没有后续反应时的扩散控制电流（11.3.8）。这一方程式可以用于确定行为的极限区。在 λ 值小的情况下(例如 $\lambda<0.05$)，$\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})\simeq 2\lambda^{1/2}/\pi^{1/2}$ 及 $i/i_d\approx 1$（DP区域），这时，催化反应没有影响。当 $\lambda>1.5$ 时，则 $\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})\to 1$，$\exp(-\lambda)/\lambda^{1/2}\to 0$，方程式（11.3.29）式变为

$$\frac{i}{i_d} = \pi^{1/2}\lambda^{1/2} \quad (11.3.30)$$

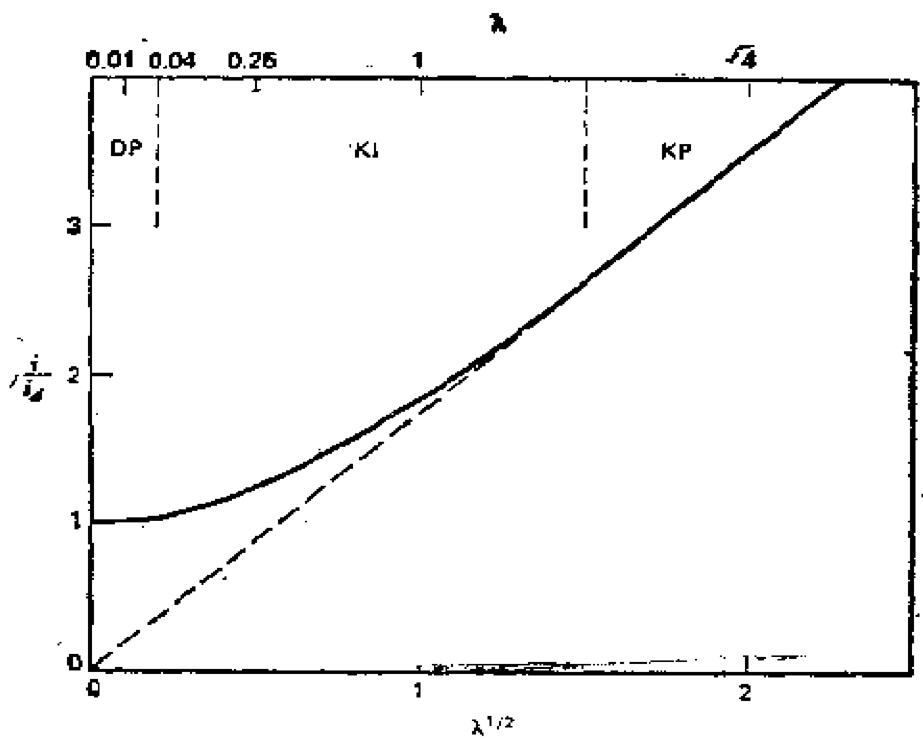


图 11.3.16 E_rC_i' 情况的各种 $\lambda^{1/2}$ 值的计时电流曲线(i/i_d)；$\lambda=k'C_Z^*t$〔(11.3.29)〕。虚线是KP区的边缘线〔(11.3.30)〕

上式可确定纯动力学区域（KP）。计时电流法的响应可以用来从（11.3.29）式所得的合适的工作曲线（图11.3.16）测定λ（或$k'C_Z^*$）。

（b）线性扫描法与循环伏安法 一些文章中已处理过的典型的线性扫描伏安图谱，示于图 11.3.17 中。应指出，在足够负的电势下，所有的曲线都趋于与v无关的极限电流i_∞，它是

$$i_\infty = nFAC_O^*(Dk'C_Z^*)^{1/2} \qquad (11.3.31)$$

当由于电解，O的消耗速度正好由（11.3.28）式O的生成速度所补偿时，就出现极限电流，以致$C_O(x=0)$达到一个与时间(或v)无关的值。在KP区内，当λ变大时，$i-E$曲线上不出现峰的形式，并且看上去象一个极谱波。在此区域内波的方程式为

$$i = \frac{nFAC_O^*(Dk'C_Z^*)^{1/2}}{1-\exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E_{1/2})\right]} \qquad (11.3.32)$$

或由（11.3.31）式和（11.3.32）式，

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_\infty - i}{i}\right) \qquad (11.3.33)$$

因此，在KP区域，波形的分析是非常容易的，并能立刻得到$E_{1/2}$和k'。峰电流（或平阶电流）与扫描速度的关系，从DP区域的$v^{1/2}$关系，变为KP区域的与扫描速度无关，正如i/i_d对λ的图所示（图11.3.18）。半峰电势$E_{p/2}$在λ值高或低的情况下，均与λ无关，并且在KI区域中大约24/nmV处（25℃）出现$\Delta E_{p/2}/\Delta\log v$的最大值（图11.3.19）。在循环扫描的情况下，i_{pa}/i_{pc}的比值（i_{pc}由阴极曲线延长线量度）总是1，故与λ无关，甚至在反向扫描电流趋近重复正向扫描电流的KP区域也是如此（图11.3.20）。

（c）计时电势法 这种情况的解给出如下的浓度表达式（$t>\tau$），且$k=k'C_Z^*$：

$$C_O(0,t) = C_O^* - \frac{i}{nFAD^{1/2}k^{1/2}}\mathrm{erf}[(kt)^{1/2}] \qquad (11.3.34)$$

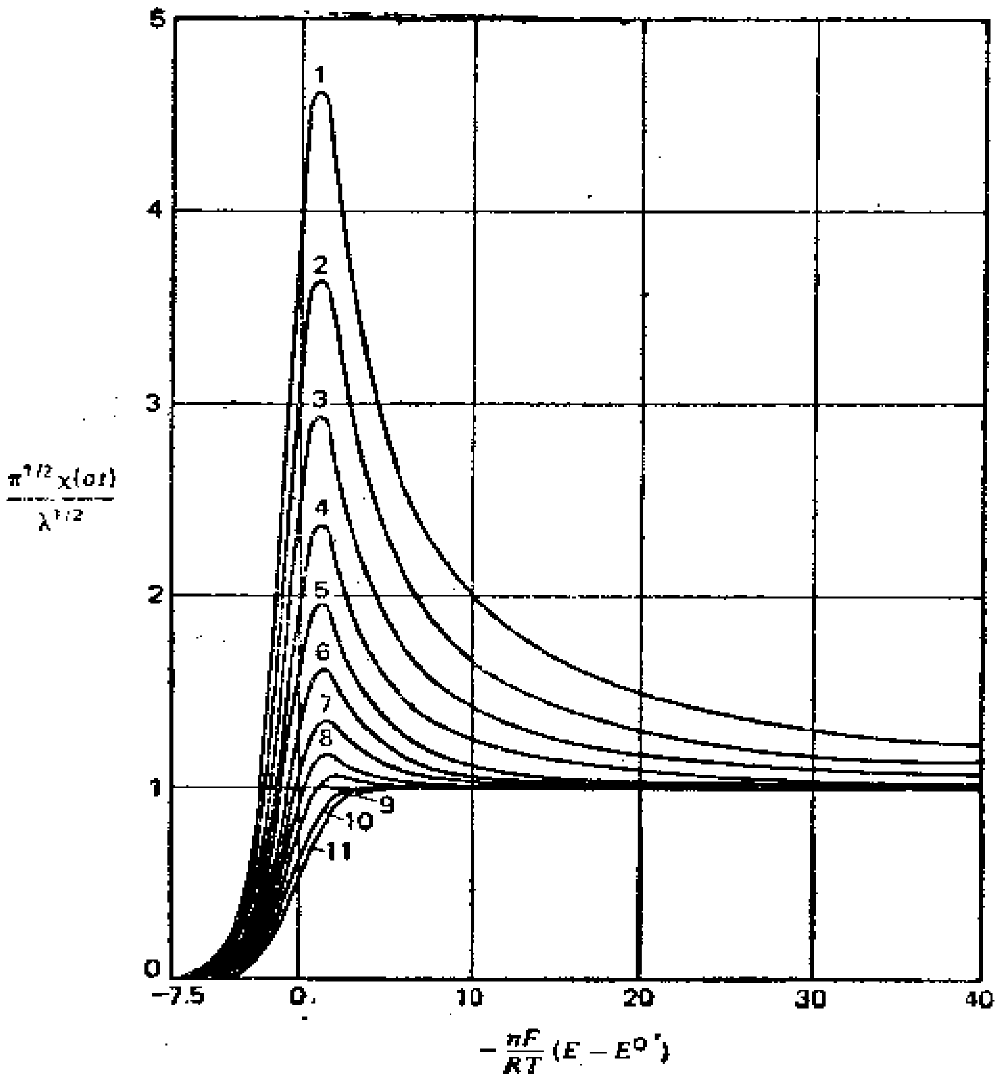


图 11.3.17 $\lambda=(RT/nFv)k'C_Z^*$的各种数值下E_rC_1'情况的线性扫描伏安图谱：

1-1.00×10^{-2}； 7-1.59×10^{-1}；
2-1.59×10^{-2}； 8-2.51×10^{-1}；
3-2.51×10^{-2}； 9-3.98×10^{-1}；
4-3.98×10^{-2}； 10-1.00；
5-6.30×10^{-2}； 11-∞
6-1.00×10^{-1}；

〔引自J.M.Saveant and E.Vianello, *Electrochim. Acta*, 10, 905(1965).〕

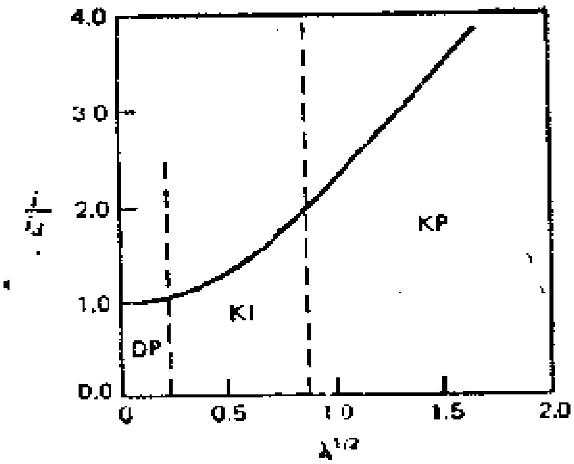


图 11.3.18 E_rC_i'反应历程的动力学峰电流与扩散控制峰电流的比值作为$\lambda^{1/2}$的函数。〔引自R.S.Nicholson and I.Shain, *Anal.Chem.*,36,706(1964).〕

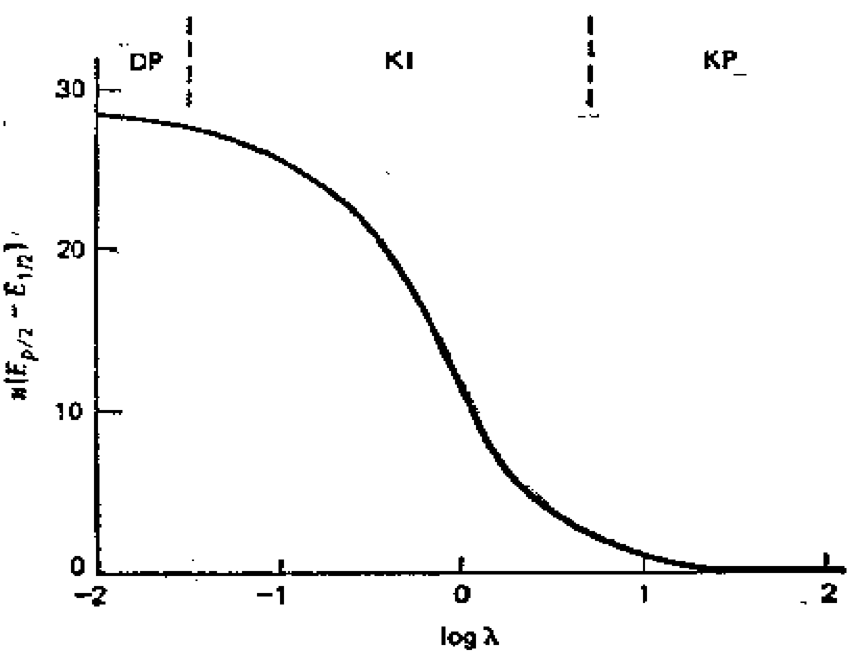


图 11.3.19 在E_rC_i'情况中半峰电势随λ的变化

$$C_R(0,t)=C_O^*-C_O(0,t) \qquad (11.3.35)$$

在过渡时间内，$C_O(0,t)=0$，根据不存在干扰反应（11.3.28）的过渡时间（τ_d）的表达式，

$$\left(\frac{\tau}{\tau_d}\right)^{1/2}=\frac{2\lambda^{1/2}}{\pi^{1/2}\mathrm{erf}(\lambda^{1/2})} \qquad (11.3.36)$$

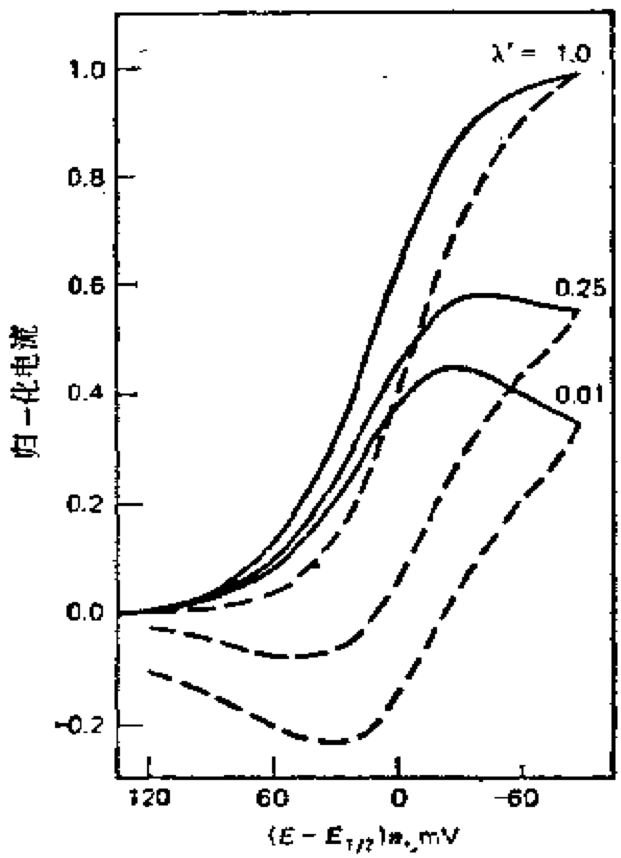


图 11.3.20 几种λ值的E_rC_1'情况的循环伏安图谱。〔引自R.S.Nicholson and I.Shain, *Anal.Chem.*,36,706(1964).〕

应当指出，在DP及KP区域中，τ/τ_d 的极限值可以由讨论大的和小的λ值的行为而获得（见习题 11.6）。表示这种行为的图示于图11.3.21中。应当注意，(11.3.36) 式的极限行为（$\lambda>1.5$）与相应的计时电流方程式（11.3.30）相似，而且工作曲线也相似。$E-t$ 曲线可以借助于把 $C_O(0,t)$ 和$C_R(0,t)$ 的表达式代入能斯特方程式而导出（见习题11.7）。

在此情况中，用τ_r表示的反向过渡时间方程式是与E_rC_i情况（方程式11.2.32）相同的[24,35,36]，因此，简单的反向实验不能辨别这两种情况。然而，用 τ 随 i 的变化立即可把E_rC_i和E_rC_i'区别开来。

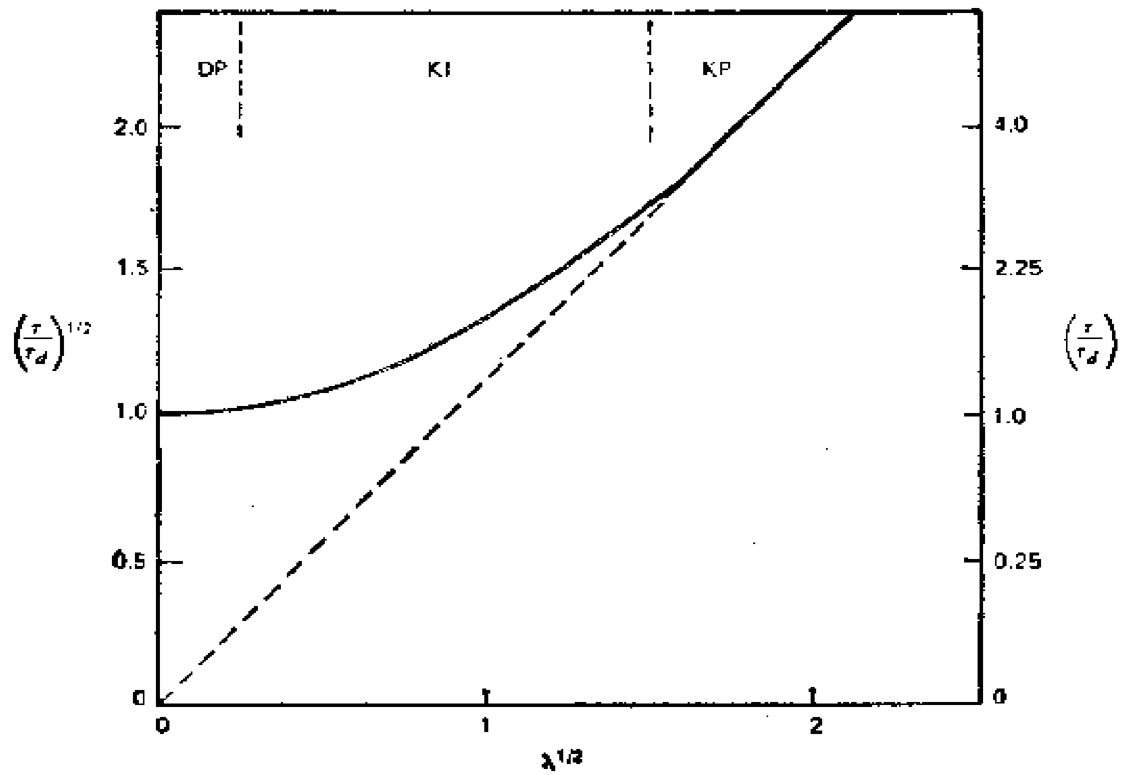


图 11.3.21 E_rC_i'情况的计时电势法中 $(\tau/\tau_d)^{1/2}$随$\lambda^{1/2}$的变化 $(\lambda=k'C_Z^*\tau)$。虚线表示KP区域的极限行为

此外，在循环计时电势法中，第三次反向和以后的反向是大不相同的[21]，这并非因为不可逆反应O不断消耗，而是由于O得到再生的缘故。若 $\lambda=1$，则相应的过渡时间为$a_1=1.00$，$a_2=0.167$，$a_3=0.673$，$a_4=0.169$，$a_5=0.658$，$a_6=0.169$。

11.3.6 $E_rC_iE_r$反应

这里我们仅仅讨论这样的情况

$$O_1+n_1e \rightleftharpoons R_1 \quad E_1^0 \tag{11.3.37}$$

$$R_1 \xrightarrow{k} O_2 \tag{11.3.38}$$

$$O_2+n_2e \rightleftharpoons R_2 \quad E_2^0 \tag{11.3.39}$$

式中 $E_2^0 \gg E_1^0$（即$E_2^0-E_1^0 \geq 180$mV），并在正向阴极扫描时仅仅能观察到单一的伏安波。当第二个反应在足够负的电势下才发生时，

伏安法中就有两个波；第一个波为E_rC_i反应，并可按11.3.3节加以分析。在以下的各节中还假设，可以得出相同的总的行为的基本ECE历程的各种细小变化，诸如（11.1.21）路程或R_1的歧化等都不存在。

（a）计时电流法 假设电势阶跃至$C_{O1}(x=0)=C_{O2}(x=0)=0$的电势时，这种历程明显存在两种极限情况。当$\lambda\to 0$时，其行为接近于仅有（11.3.37）式的简单的无干扰反应，即(11.3.38)式的$n=n_1$（DP1区）。当$\lambda\to\infty$时，则行为又接近两电子传递的扩散控制的情况，即（11.3.8）式的$n=n_1+n_2$（DP2区）：

$$(it^{1/2})_\infty=(n_1+n_2)FAD^{1/2}C_O^*\pi^{-1/2} \qquad (11.3.40)$$

对于中间的λ值，可应用以下的方程式[37]：

$$\frac{(it^{1/2})}{(it^{1/2})_\infty}=1-\frac{n_2}{n_1+n_2}e^{-\lambda} \qquad (11.3.41)$$

因而，当$\lambda<0.05$时为DP1区域（在$n_1=n_2$），而当$\lambda>3$时为DP2区域。这种行为的另外的表达式是通过联立方程式（11.3.40）及（11.3.41），并定义n_{app}为下式

$$n_{app}=\frac{it^{1/2}}{FAD^{1/2}C_O^*\pi^{-1/2}} \qquad (11.3.42)$$

$$n_{app}=n_1+n_2(1-e^{-\lambda}) \qquad (11.3.43)$$

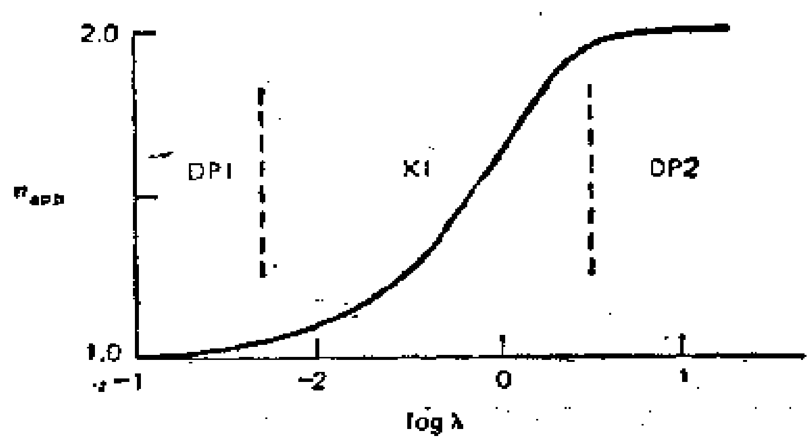


图 11.3.22 $E_rC_iE_r$反应历程的n_{app}随λ的变化，$n_1=n_2=1$；$\lambda=kt$

而得到的，或者当$n_1=n_2=1$时，$n_{app}=2-\exp(-\lambda)$（图11.3.22）。也曾论及到极谱法中 ECE 反应[38~40]，但是由于有限的时间窗，直流极谱技术对研究这类反应并不是特别有效的。

(b) 线性扫描法与循环伏安法 对于这里论及的 ECE 反应，即第二个步骤发生在比第一个步骤稍正的电势下（即 $\Delta E^0=E_1^0-E_2^0>0$），在第一次（阴极）扫描时，仅仅观察到一个单一的波(图11.3.23)。在反向扫描时，如果 λ 的值不太大（也即在 KI区），则在这个波的电势下观察到一个反向的波（Ⅱ）。当反向扫描继续时，观察到表示R_2氧化到O_2的第二个反向的波(Ⅲ)。第二次反向时显示出一个相应于O_2还原到R_2的阴极波(Ⅳ)。Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ波的出现取决于 λ 值的大小。在DP1 区，只出现波Ⅰ，这个波相应于可逆的

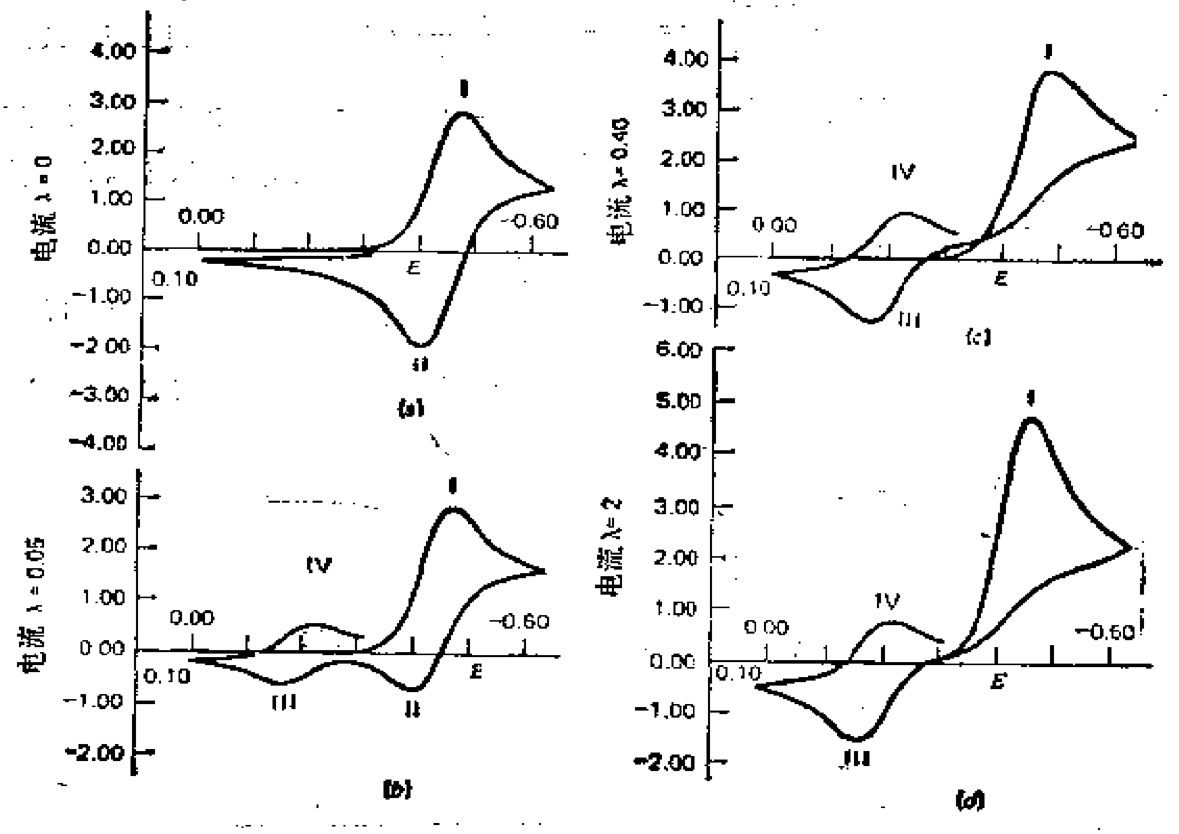


图 11.3.23　由数字模拟得到的$E_rC_iE_r$反应的循环伏安图谱，在不同$\lambda=(k/v)(RT/nF)$时，$E_1^0=-0.44V$，$E_2^0=-0.20V$；$n_1=n_2=1$。(a)λ=0（无干扰的能斯特反应），(b)λ=0.05，(c)λ=0.40，(d)λ=2

n_1电子传递。在DP2区，波Ⅱ不存在而波Ⅲ和波Ⅳ都很明显。然而应注意，在许多实际反应中，产物 R_2 也可能是不稳定的，并因快速的后续反应（即$E_rC_iE_rC_i$反应）而消失；在这种情况下，波Ⅲ和波Ⅳ将不存在，而Ⅰ/Ⅱ这一对波将显示出接近$E_rC_iE_r$历程的行为。

$E_rC_iE_r$历程的定量处理已经在文献（41,42）中叙述过。象在计时电流法中那样，波Ⅰ的高度由无干扰的n_1电子反应的情况（在DP1区中）变为受 n_1+n_2控制（与λ无关）的电流极限值时的情况（在DP2区）：

$$i=(n_1+n_2)FAC^*(\pi D\sigma)^{1/2}\chi(\sigma t) \qquad (11.3.44)$$

〔与方程式6.2.17相比较〕（图11.3.24）。在KI区域中，波Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ和Ⅳ的相对大小显然是λ的函数。

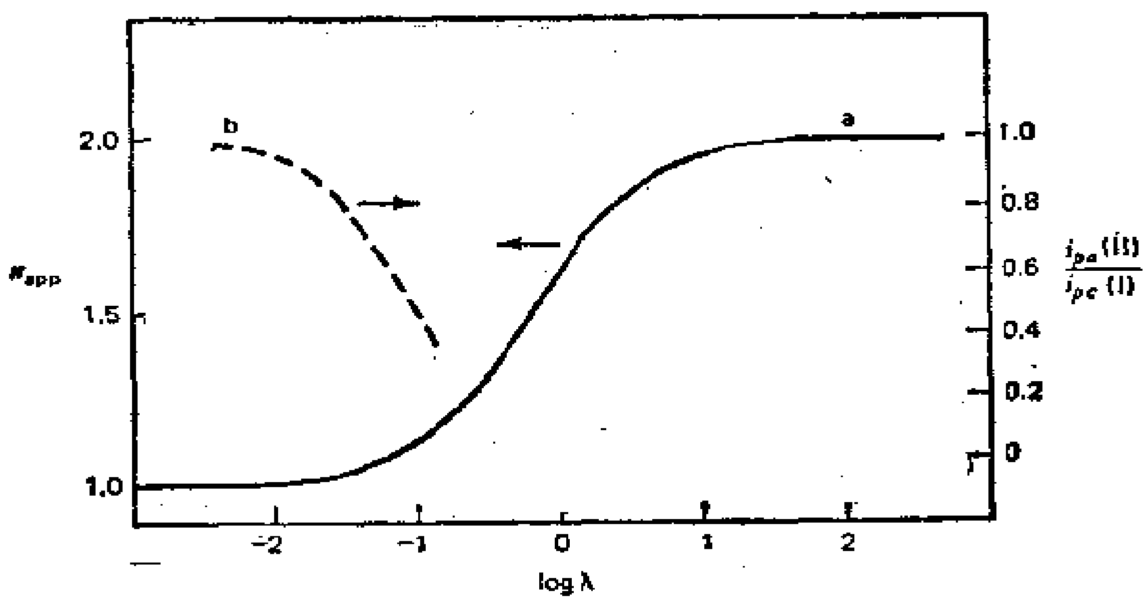


图 11.3.24 $E_rC_iE_r$反应在循环伏安法中对于图11.3.23所示的体系n_{app}和i_{pa}(Ⅱ)/i_{pc}(Ⅰ)随λ的变化。
$n_{app}=i_p(\text{Ⅰ})(\lambda)/i_p(\text{Ⅰ})(\lambda=0)$

(c) 计时电势法　在$\Delta E^0>0$的情况下，$E_rC_iE_r$的恒电流实验，其结果与计时电流法和线性扫描伏安法所得到的类似[7,43]。λ较小时（DP2区）（$i\to\infty$），可以采用（7.2.14）式（$n=n_1$），当λ较大时（DP2区）（$i\to0$），仍可应用（7.2.14）式，而$n=n_1+n_2$。$i\tau^{1/2}$对λ的总的关系是一个较为复杂的表达式；一般的趋势

于与图11.3.22的相似。当电流反向时，在正向波附近仅有R_1被氧化，并且过渡时间τ_r/τ_f的比值作为λ的函数示于图11.3.25中。这种情况在循环计时电势法中已经处理过[21,24]；当λ=1时，相应的过渡时间为$a_1=1.00$，$a_2=0.093$，$a_3=0.362$，$a_4=0.076$，$a_5=0.269$，$a_6=0.066$。

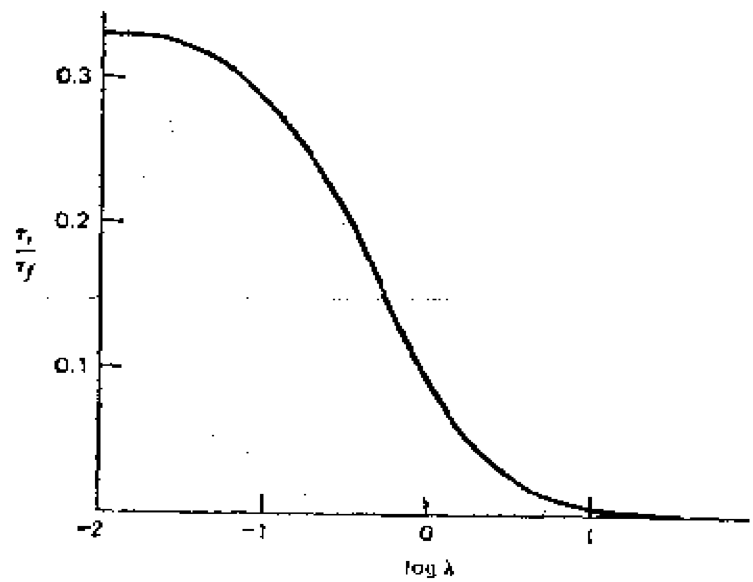


图 11.3.25 在$E_1C_1E_r$反应的计时电势法中，当$n_1=n_2$时τ_r/τ_f随λ的变化。〔引自H. B. Herman and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 70, 396(1966).〕

(d) 其它ECE反应历程 通常，整个ECE反应程序有多种可能的变体。中间反应可能是可逆的。在这种情况下，正如11.3.2节的C_rE_i情况一样，反应的平衡常数及速度常数两者都必须考虑[41,44,45]。电子传递步骤可逆性的变化，给出四种极限情况（RR, RI, IR, II），（这些步骤也可能是准可逆的）。其行为还取决于ΔE^0，并有表示特征极不相同的三个极限区域（$\Delta E^0>0$，$\Delta E^0=0$，$\Delta E^0<0$）。最后，普遍的ECE机理，特别是当中间的化学反应可逆时，必须考虑可能的R_1与O_2的反应（或R_2与O_1的反应）及其速度。的确，正如11.1.1(d)节讨论过的那样，区别ECE[8]情况和溶液中发生电子传递的EC情况（DISP机理）是困难的。曾被定为

ECE 历 程 的许多实验体系，实际上只是这种历程占居主导地位而已。很显然，具有耦联化学步骤的一些电极反应可以变得十分复杂，并且要想确定真实的反应历程和各步骤之速度常数，就必须在宽广的时间范围内进行精确的测量。数字模拟技术在处理这种反应程序上是十分有用的，有关 ECE 反应及其细节方面的文章已有所见[8,45]。

11.4 旋转圆盘及环-盘方法

第八章讨论过的旋转圆盘电极（RDE），在研究耦联均相反应中被证明是很有用的。这种方法的实验结果的信息量是很高的，因为耦联反应引起对极限电流，半波电势，以及RRDE的环电流的干扰，对 $i-E$ 曲线解释的直观判断很容易做到。此外，在极限电流区的电势下工作，可以避免因缓慢的异相电子传递步骤造成的复杂性。虽然在RDE,特别是在RRDE情况下的严格的理论处理是很困难的，但是对许多反应历程已进行过研究，而且数字模拟方法的成功应用，已允许处理复杂的反应历程。

11.4.1 理论处理

正如伏安法的情况一样，考虑到由于耦联反应物质的消耗或生成，各种物质的物质传递方程式必须加以改变。因此，在 RDE 上的CE反应〔(11.3.1) 和 (11.3.2)〕(8.3.13) 式变为

$$v_y\left(\frac{\partial C_O}{\partial y}\right)=D_O\left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2}\right)+k_fC_Y+k_bC_O \qquad (11.4.1)$$

这一方程式必须用适当的边界条件来解。关于E_rC_i 历程〔(11.2.1) 和 (11.2.2)〕在用RRDE进行研究时，还必须包含径向对流项。因而，在RRDE的处理中，当产物R在环电极上被氧化时，R的相应方程式是

$$v_y\left(\frac{\partial C_R}{\partial y}\right)+v_r\left(\frac{\partial C_R}{\partial r}\right)=D_R\left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial y^2}\right)-kC_R \qquad (11.4.2)$$

该方程式的解应该遵循4.8节中所描述那种情况。对于不同的反应历程，物质传递方程式的修改，一般要遵从表11.2.1所列的在伏安法中使用的那些形式。相应的无因次参数列于表11.3.1中。通常不可能得出方程式的解析解，而必须采用各种近似的方法(例如1.5.2节中叙述的反应层法)，数值法或数字模拟法。

11.4.2 前置反应——C_rE_r

对于(11.3.1)到(11.3.3)式中的反应历程，RDE上极限电流的解已经得到了解答[48]。为了获得对流-扩散方程式的解，需要假设反应是快速的，以致 $(D/\nu)^{1/3} \ll (k_f+k_b)/\omega$。在此条件下，给出极限电流

$$i=\frac{nFADC^*}{1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6}+D^{1/2}/Kk^{1/2}} \qquad (11.4.3)$$

式中 $k=k_f+k_b$，$C^*=C_O^*+C_Y^*$。分母中的第一项为能斯特扩散层厚度 δ：

$$\delta=1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \qquad (11.4.4)$$

而具有长度因次的第二项，相当于所谓反应层厚度μ。

$$\mu=(D/k)^{1/2} \qquad (11.4.5)$$

反应参数可以由 i 随 ω 的变化来确定。应当注意，在ω低时，分母的第一项占优势($\delta \gg \mu/K$)，所观察到的电流为物质传递控制的极限电流i_l(8.3.21)。在 ω 高时($\delta \ll \mu/K$)，得到纯动力学电流：

$$i=nFAD^{1/2}C^*Kk^{1/2} \qquad (11.4.6)$$

在此条件下，电流与ω无关，与计时电流法(11.3.10)所得到的相同。方程式11.4.3也可以用下面的形式写出[49]

$$\frac{i}{\omega^{1/2}}=\frac{i_l}{\omega^{1/2}}-i\left(\frac{D^{1/6}}{1.61\nu^{1/6}Kk^{1/2}}\right) \qquad (11.4.7)$$

因此，$i/\omega^{1/2}$对 i 作图，可以得到 $K(k_f+k_b)^{1/2}$。对于旋转环电极来说，这种情况也已进行过处理[50]。

11.4.3 后续反应E_rC_i

用反应层概念对这种情况的稳态处理曾在1.5.2节中给出过。阴极极限电流不受后续反应的影响，曲线则因后续反应朝正电势方向移动，而且$E_{1/2}$是ω的函数。基于这种情况的更严格处理的理论方程式为[51]

$$E_{1/2}=E^0+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{\delta}{\mu}\right)\coth\left(\frac{\delta}{\mu}\right) \quad (11.4.8)$$

式中$\delta/\mu=1.61k^{1/2}\nu^{1/6}D^{-1/6}\omega^{-1/2}$。当$\delta/\mu$变得较大（即$k/\omega>100$）$\coth(\delta/\mu)\to 1$时，方程式（11.4.8）变为

$$E_{1/2}=E^0+\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln(1.61D^{-1/6}\nu^{1/6})+\frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{k}{\omega}\right) \quad (11.4.9)$$

应当指出，通过选择$\mu=(D/k)^{1/2}$（与11.4.2节定义的反应层厚度一样），则近似处理方程式（1.5.25）就变得与（11.4.9）式相同。这些方程式的应用范围已经用模拟式计算机模拟进行过研究[51,52]。还应注意（11.4.9）式与伏安法方程式（11.3.23）之间也有相似性。（切记对于RDE，$\lambda=k/\omega$。）

RRDE对EC反应的研究是特别有用的。将环置于R反向氧化到O时发生物质传递控制的电势下〔(11.2.1)式的逆过程〕，所测得的（动力学）捕集系数$N_K(=-i_r/i_d)$偏离没有干扰反应时得到的N值（见8.4.2节），且N_K随ω在变化，因此可确定k值。曾进行过薄环-薄垫电极的稳态动力学捕集系数的近似处理，后来又推广到电极几何尺寸的广泛领域[53~55]。对于这种类型的电极提出了两个近似的方程式[53]：

当$4.5<\kappa<3.5$时，

$$N_K\approx1.75\kappa^{-3}\exp[-4\kappa^3(r_2-r_1)/r_1] \quad (11.4.10)$$

$\kappa<0.5$

$$\frac{N}{N_K}=1+1.28\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}\left(\frac{k}{\omega}\right) \qquad (11.4.11)$$

式中

$$\kappa=k^{1/2}\omega^{-1/2}D^{-1/6}\nu^{1/6}(0.51)^{-1/3} \qquad (11.4.12)$$

r_1和r_2分别为盘及环的内缘的半径（见图 8.4.1）。然而，这些表达式仅适用于$r_2/r_1\approx r_3/r_1$的电极，这在实际上是很难实现的。因此，提出了另一个更复杂的关于N_K的表达式[54,55]：

$$N_K=N-(\beta')^{2/3}(1-U_*A_1^{-1})+\frac{1}{2}A_1^{-1}A_2^{2}\kappa^2U_*(\beta')^{4/3}$$

$$-2A_2\kappa^2T_2 \qquad (11.4.13)$$

式中$A_1=1.288$，$A_2=0.643\nu^{1/6}D^{1/3}$，$\beta'=3\ln(r_3/r_2)$，$U_*=\kappa^{-1}\tanh(A_1\kappa)$，$T_2$是一个很复杂的小的校正因子，它近似等于$0.718\ln(r_2/r_1)$。

E_rC_i反应的问题也曾用数字模拟的方法[56]加以处理（附录B）。

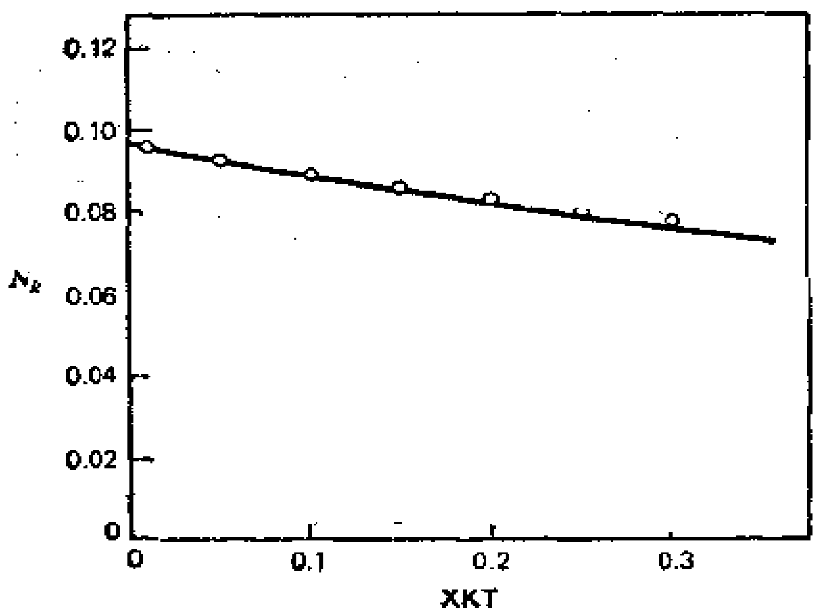


图 11.4.1　在薄环-薄垫电极上（$r_2/r_1=1.02$，$r_3/r_2=1.02$），由E_rC_i反应的数字模拟得到的捕集系数对XHT〔$=\kappa^2=k\nu^{1/3}/\omega D^{1/3}(0.51)^{2/3}$〕的图。○是为了同（11.4.11）式计算的$N_K$相比较。〔引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 117,335(1970).〕

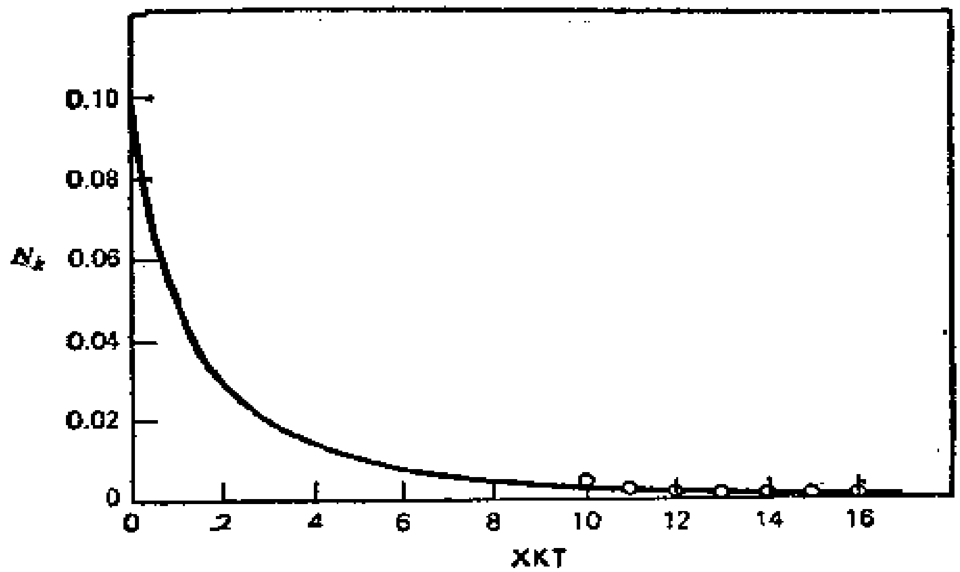


图 11.4.2 与图11.4.1一样，N_K对XKT的图：○是为了同(11.4.10)式计算的N_K相比较。〔引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 117,335(1970).〕

这种方法对于电极的几何尺寸不需作近似处理，然而，对于每一个电极的几何尺寸及每一个κ值需要分别加以模拟。作为模拟参数**XKT**$(=\kappa^2)$的函数的N_K的典型模拟，以及在适当范围内由近似方程式得到的结果示于图11.4.1和11.4.2中。由RRDE技术测定的速度常数，通常在$0.3<\kappa<5$的较严格的范围内[55]。正如在图11.4.2所见，当$\kappa<0.3$时，$N_K\approx N$；而当$\kappa>5$时，$N_K\to 0$，环电流变得小到难于测量，故对于通常范围的ω，D和ν，给出$0.03<\kappa<10^3\text{sec}^{-1}$的可测量的速度常数的范围。

涉及二级反应的E_rC_i历程的理论处理[56,57]，以及该历程的盘和环的暂态的理论处理都有过报导[56]。

11.4.4 催化反应——E_rC_i

这种机理基于反应层方法的解〔见（11.3.27）式和（11.3.28）式〕，完全遵循11.4.2节讨论过的C_rE_r反应所给出的解[48]。在$\delta\gg\mu$的条件下（即$\omega(D/\nu)^{1/3}\ll 3k'C_Z^*$），得到一个与$\omega$无关的极限动力学电流：

$$i=nFAD^{1/2}C_O^*(k'C_Z^*)^{1/2} \tag{11.4.14}$$

应注意，这个方程式与（11.4.4）式相似。这种极限电流仅仅在 ω 小的区域内才适用，当$\lambda(=k'C_Z^*/\omega)$ 变小时，其行为接近于物质传递控制的极限电流。催化情况的数字模拟的结果[58]示于图 11.4.3。已经报导过在KDE 电极上 E_rC_i 反应，以及这种机理的变体的其它处理方法[59~61]。用数字模拟技术对RRDE的E_rC_i反应的处理表明，其结果（即N_K对**XKT**作图）很难与一级反应或假一级反应的E_rC_i情况加以区别[58]。

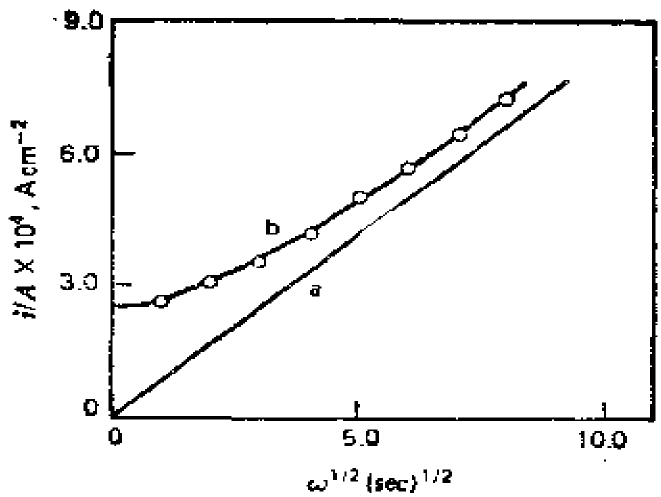


图 11.4.3 对催化反应（E_rC_i'）模拟的圆盘电流。曲线a：不存在后续反应；曲线b：存在后续反应，且$K_2=145$ M^{-1} ec^{-1}，$C_Z^*=10C_O^*$。○研究H_2O_2存在下Fe^{3+}还原的实验点[33]。[引自K. B. Prater and A. J. Bard, *J., Electrochem. Soc.*, 117, 1517(1970).]

11.4.5 $E_rC_iE_r$ 反应

这种机理[见(11.3.5)]在 RDE 上也已进行过几种不同程度的近似研究。卡普(Karp)[62]用整体电解的方法对 ECE反应的处理，提出了下述极限电流方程式：

$$i=i_l\left[2-\frac{\tanh(\delta/\mu)}{\delta/\mu}\right] \tag{11.4.15}$$

$$\frac{n_{app}}{n}=2-\frac{\tanh(\delta/\mu)}{\delta/\mu} \qquad (11.4.16)$$

式中$n_1=n_2=n$，i_l是由（8.3.21）式给出的物质传递极限电流，δ和μ是依照（11.4.4）和（11.4.5）式所定义的那种情况。菲林诺夫斯基（Filinovskii）[63]提出了方程式

$$i=0.94i_l\left[2-\frac{(1+\delta^2/1.9\mu^2)^{1/2}}{1+\delta^2/\mu^2}\right] \qquad (11.4.17)$$

RDE上这种反应历程的数字模拟也已经做出过[58,64]；这些包括有一个二级中间反应及R_1和O_2之间有均相反应可能性的情况。不同处理结果的比较示于图11.4.4中。已经报导过一级和二级中间反应的RRDE行为的数字模拟[58]。如同有着动力学复杂性反应的其它RRDE处理一样，其结果取决于电极的几何尺寸。对于一个典型的RRDE（不受干扰的捕集系数为0.55），N_K随动力学参数的变化

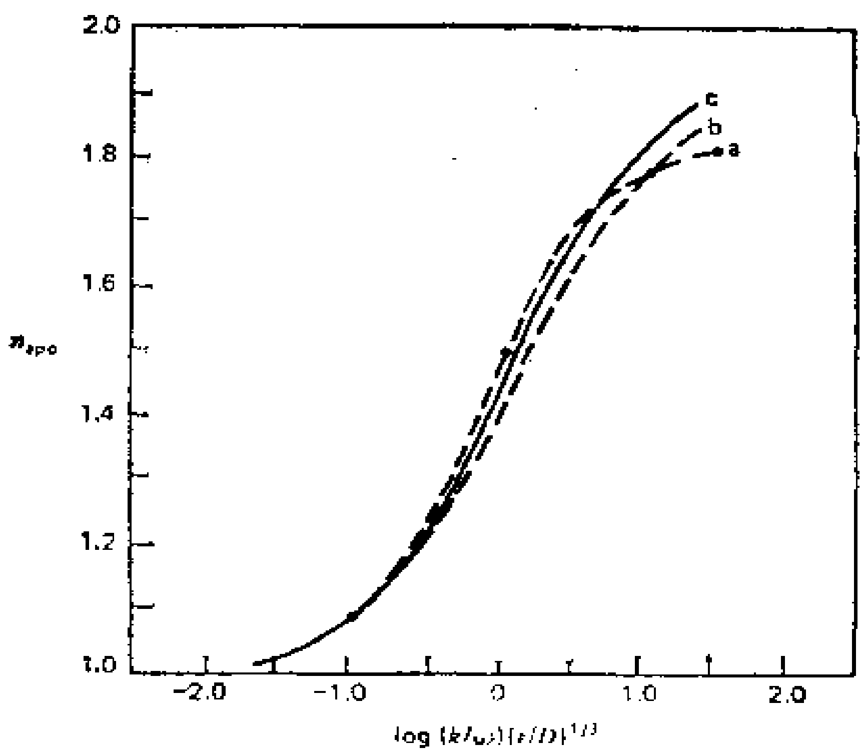


图 11.4.4 ECE机理的n_{app}随$\log(k\omega^{-1}\nu^{1/3}D^{-1/3})[=\log(\delta^2/2.6\mu)]$的变化。曲线a：方程式(11.4.17)；曲线b：方程式(11.4.16)；曲线c：数字模拟[58]

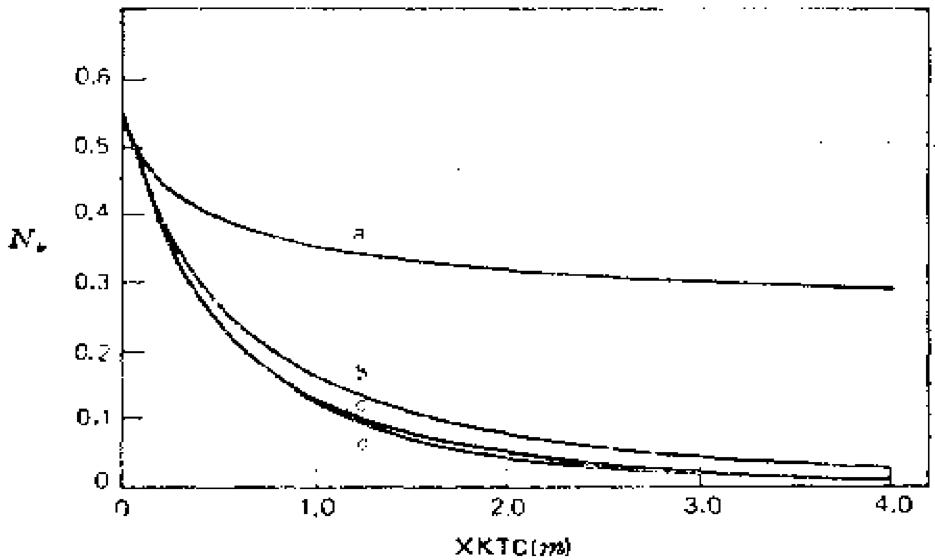


图 11.4.5　RRDE上($r_2/r_1=1.13$；$r_3/r_2=1.69$)N_K随ECE机理的动力学参数XKTC的变化。$XKTC=k_2C_{O_1}^*\omega^{-1}\nu^{1/3}D^{-1/3}(0.51)^{-2/3}$，$m=C_Z^*/C_{O_1}^*$，其中间反应是$R_1+Z\xrightarrow{k_2}O_2+Y$。曲线a：$m=0.1$，曲线b：$m=1.0$，曲线c：$m=10$，曲线d：一级。〔引自 K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 117,1517(1970)。〕

示于图11.4.5。

11.5　正弦波方法

关于耦联均相化学反应对测量的法拉第阻抗或交流极谱响应的影响虽然有许多理论处理，但是这些方法一般都没有在研究化学体系时得到广泛的应用。这可能主要是由于描述所测交流响应与频率(ω)和动力学参数关系的普遍方程式过于复杂，且常常又很烦琐的缘故。此外，象交流电流和相角这样的交流响应不能象伏安法响应那样清楚地提供耦联反应本性的定性或半定量信息。最后，在交流方法中使用的较高的频率经常使得电子传递反应由能斯特行为转为准可逆行为。尽管此法对测定这些异相速度常数是有帮助的，但其结果的解释和总反应途径的推断都是复杂的。然而，交流方法有着很高的特有的精确度和准确性，而且随着计算机控制数据采集

和富里叶变换技术的出现，它们可以在一个很短的时间内测定宽广频率范围的电极过程。在这一节里，我们将仅仅讨论用交流方法研究的一种典型情况，即C_rE_r反应的结果。它们说明一般的研究途径及数据处理的方法。有关这个课题的一些全面的综述性文章是可以见到的[65~67]。

11.5.1 法拉第阻抗

我们来讨论一下 C_rE_r 的情况（见11.3.1节），这里电子传递反应相对直流响应是能斯特的，而对于交流响应却不必如此。对于由耦联均相反应而未复杂化的体系其电极反应的等效电路已经给出（图 9.1.10），它表明，法拉第阻抗可以由它的实部（Z_f'）和虚部（Z_f''）表示出来〔见(9.2.25)和(9.2.26)式〕：

$$Z_f' = R_s = R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2} \tag{11.5.1}$$

$$Z_f'' = 1/\omega C_s = \sigma/\omega^{1/2} \tag{11.5.2}$$

式中R_{ct}表示电荷传递电阻〔(9.3.2)式〕，σ 是一个物质传递参数，它取决于在直流平衡电势下的扩散系数和浓度〔例如，见 (9.3.6)式〕：

$$\sigma = \sigma_O + \sigma_R \tag{11.5.3}$$

$$\sigma_O = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*}\right) \quad \sigma_R = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right) \tag{11.5.4}$$

耦联化学反应的存在，使得等效电路要加上为速度常数函数的附加的复杂的阻抗。对于C_rE_r反应，法拉第阻抗的组分为[65,57~69]

$$Z_f' = R_{ct} + \sigma_R\omega^{-1/2} + \frac{K}{1+K}\sigma_O\omega^{-1/2} + \frac{1}{1+K}\sigma_O\left[\frac{(\omega^2+k^2)^{1/2}+k}{\omega^2+k^2}\right]^{1/2} \tag{11.5.5}$$

$$Z_f'' = \sigma_R\omega^{-1/2} + \frac{K}{1+K}\sigma_O\omega^{-1/2} + \frac{1}{1+K}\sigma_O\left[\frac{(\omega^2+k^2)^{1/2}-k}{\omega^2+k^2}\right]^{1/2} \tag{11.5.6}$$

式中$k=k_f+k_b$。因此，Z_f'和Z_f''作为ω和浓度的函数来分析，就可以得到前置反应和电荷传递反应的速度常数。让我们讨论一些极限的情况[67]：（a）在高频时，$\omega \gg k$（即$\omega > 10k$），这些方程式中的最后一项变为$\sigma_O/(1+K)\omega^{1/2}$，且$Z_f'$和$Z_f''$有（11.5.1)式和（11.5.2)式中的值，这就可以象9.3节讨论的那样确定R_{ct}和σ。（b）在低频时，$\omega \ll k$（即$\omega < 0.3k$），这些方程式变为

$$Z_f' = R_{ct} + \sigma_R\omega^{-1/2} + \frac{K}{1+K}\sigma_O\omega^{-1/2} + \frac{1}{1+K}\sigma_O\left(\frac{2}{k}\right)^{1/2} \tag{11.5.7}$$

$$Z_f'' = \sigma_R\omega^{-1/2} + \frac{K}{1+K}\sigma_O\omega^{-1/2} \tag{11.5.8}$$

这些方程式在其频率关系方面很象原来的等效电路的阻抗，只是（11.5.1）和(11.5.2）式中R_{ct}由$R_{ct}+(1+K)^{-1}\sigma_O(2/k)^{1/2}$代替，$\sigma$由$\sigma_R+(K/1+K)\sigma_O$代替。

11.5.2 交流极谱

C_rE_r反应在交流极谱中的一般情况已有所讨论[65,66,70]，并且考虑在一定程度上影响交流电流幅值的汞滴成长和曲率这样的因素。相角对这些因素不太敏感，看来静止平板电极模型那怕是对于滴汞电极也能很好适用。带有耦联化学反应的交流极谱响应〔$I(\omega t)$和$\cot\phi$〕的普遍方程式是[65,70]

$$I(\omega t) = I_{rev}F_{dc}(t)\left(\frac{2}{V^2+U^2}\right)^{1/2}\sin(\omega t+\phi) \tag{11.5.9}$$

$$\cot\phi = V/U \tag{11.5.10}$$

式中I_{rev}是在直流和交流两种时标上都是能斯特反应的交流电流(9.4.11)；$F_{dc}(t)$是异相电荷传递对直流过程影响的量度，而V和U是k，K，k_s，ω及E的函数：

$$V = \frac{(2\omega D)^{1/2}}{k^0(e^{-\alpha a}+e^{\beta a})} + \frac{1}{1+e^a}\left\{e^a + \frac{K}{1+K} + \frac{\omega^{1/2}}{1+K}\right.$$

$$\left[\frac{(\omega^2+k^2)^{1/2}+k}{\omega^2+k^2}\right]^{1/2}\Bigg\}\qquad(11.5.11)$$

$$U=\frac{1}{1+e^a}\left\{e^a+\frac{K}{1+K}+\frac{\omega^{1/2}}{1+K}\left[\frac{(\omega^2+k^2)^{1/2}-k}{\omega^2+k^2}\right]^{1/2}\right\}$$

(11.5.12)

$$a=\left(\frac{nF}{RT}\right)(E_{dc}-E_{1/2})\qquad(11.5.13)$$

根据此普遍方程式的计算已经给出[70]；对于完全能斯特条件（$k^0\to$

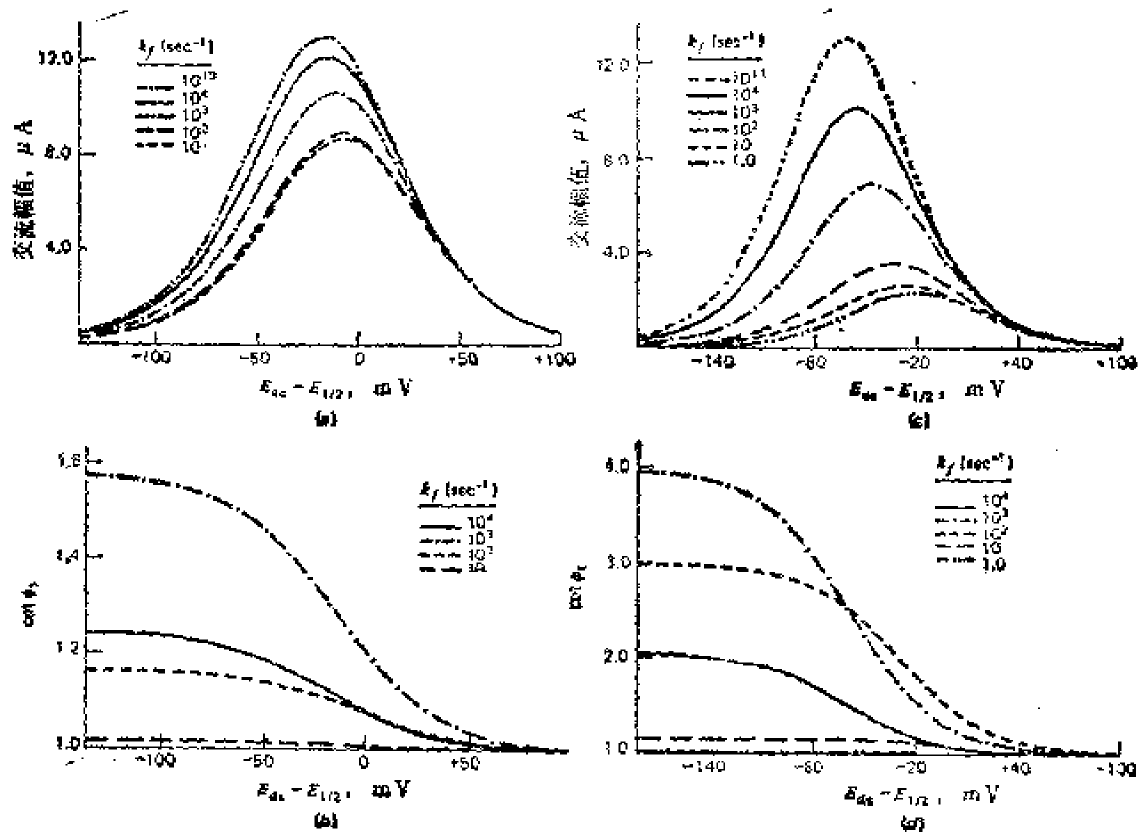


图 11.5.1 具有能斯特电子传递($k^0=\infty$)的E_rC_i反应的交流极谱响应。(a, c)交流极谱图；(b, d)在 $n=1$，$T=25$℃，$A=3.50\times10^{-2}cm^2$；$\Delta E=5.00mV$，$C^*=1.00\times10^{-3}M$，$D=1.00\times10^{-5}cm^2/sec$，$\omega=628sec^{-1}$的情况下计算的相角。($a$, b) $K=1.0$，t_{max}(滴落时间)$=12sec$。(c, d) $K=0.1$，$t=6.00sec$。K_f的值示于图中。[引自T. G. McCord and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 41, 116(1969).]

∞）及非能斯特条件的交流幅值和cotϕ的典型结果分别示于图11.5.1和11.5.2中。它对于考证11.5.1节中讨论的极限情况也是有益的。在第一种情况下，$\omega \gg k$，则$U=1$而

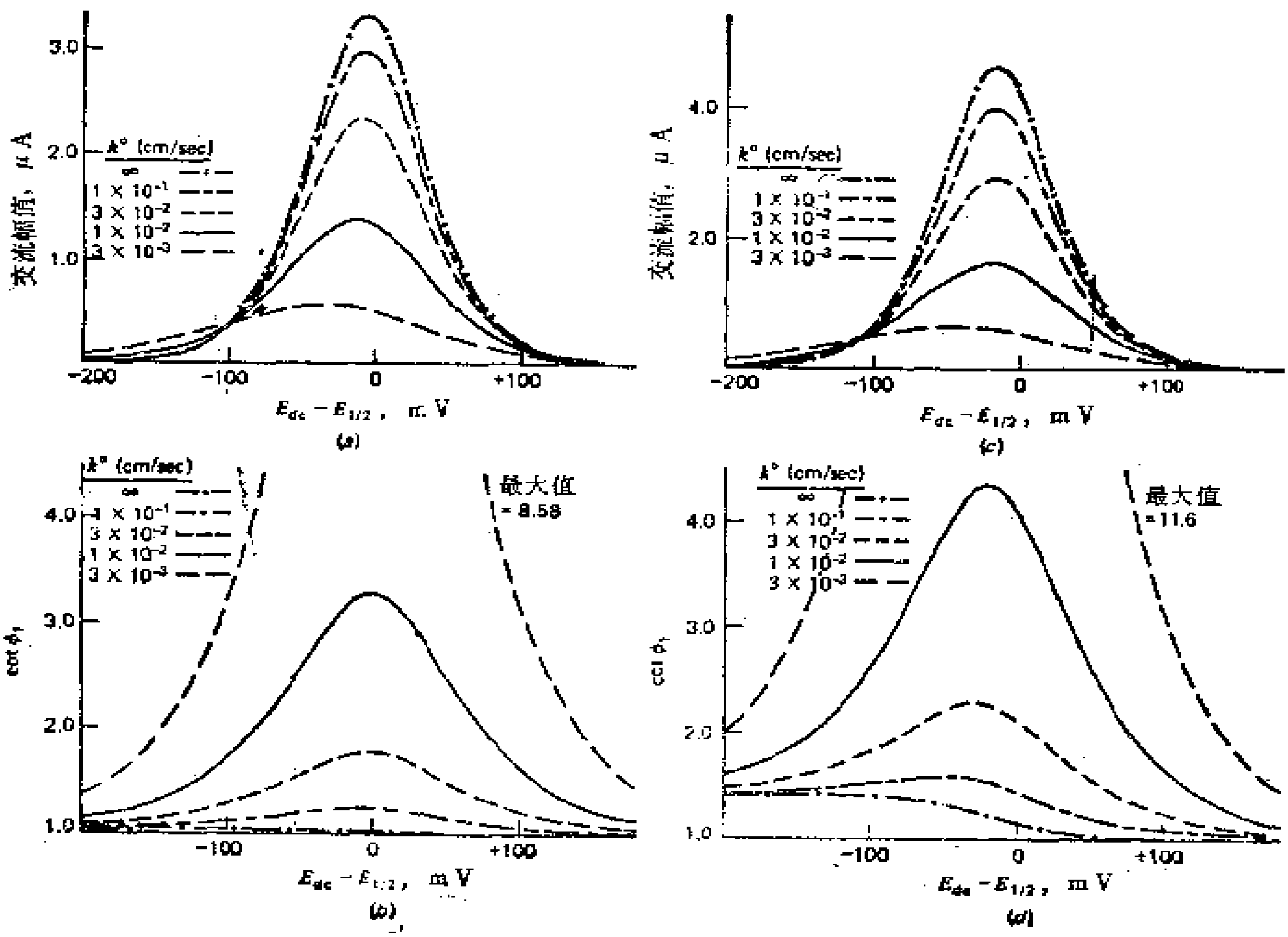


图 11.5.2 具有非能斯特（交流时标）电子传递的C_rE_r反应的交流极谱响应。除$K=1.0$，$t=3.0$sec，$\alpha=0.5$外，其余条件与图11.5.1相同。(a, b) $K_f=5.0\text{sec}^{-1}$；(c, d) $K_f=500\ \text{sec}^{-1}$。k^0的值在图中给出。〔引自 T. G. McCord and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 41, 116, (1969).〕

$$V = 1 + \frac{(2\omega D)^{1/2}}{k^0(e^{-\alpha a} + e^{\beta a})} \tag{11.5.14}$$

在这些条件下，cotϕ的表达式将与准可逆反应（9.4.23）式一样，能够测定k^0。在第二种情况下，$k \gg \omega$，

$$U = \frac{1}{1 + e^a}\left(e^a + \frac{K}{1 + K}\right) \tag{11.5.15}$$

且

$$\cot\phi = 1 + \frac{(2\omega)^{1/2}}{U}\left[\frac{D^{1/2}}{k^0(e^{-\alpha a} + e^{\beta a})} + \frac{1}{(1 + K)(1 + e^a)k^{1/2}}\right] \tag{11.5.16}$$

在这些条件下，cotϕ 对 ω作图为一直线，这正好与准可逆情况一样（9.4节），但斜率也取决于 k 和K。

此处的结果当与11.3节的比较时表明，交流方法用于研究耦联化学反应时有较大的困难。当考虑 ECE 型 反 应及吸附的影响时，情况就变得更为复杂。目前，交流技术对于反应机理已知的场合最为有用，而且用曲线拟合方法可以求得速度常数（利用数字计算机由理论方程式计算）。

11.6 控制电势电量法

在10.3.4节中叙述过的控制电势电量法的整体电解，对于讨论耦联到电子传递反应的较迟缓反应的作用是特别有效的。因为这种方法的时间窗大约是 100～3000sec，所以可以研究数量级为10^{-2}～10^{-4}sec^{-1}的速度常数的一级反应。并且通过分析已电解的溶液（例如用光谱法，色谱法，或电化学方法），可以确定反应的产物及总的反应历程。实验经常是在相应于极限电流平阶的电势下进行的，因此，电子传递反应的动力学决不会影响结果的分析。最后，这一技术的理论处理和实验结果的分析常常要比伏安法简单的多。

11.6.1 理 论 处 理

因为假设被电解的溶液是完全均相的（见10.3.1节），所以，不

同反应历程的理论处理涉及到的是常微分（而不是偏微分）方程。在整体电解过程中，浓度是时间的函数，而不是 x 的函数。电量法测出的响应是 i-t 曲线，而电解过程中通过的电量 $Q(t)$ 分摊在所消耗的每摩尔电活性物质上为 n_{app}，它是

$$n_{app}=\frac{Q(t)}{FN_O}=\frac{Q(t)}{FV[C_O^*(0)-C_O^*(t)]} \qquad (11.6.1)$$

式中 N_O 是消耗的O的摩尔数，C_O^* 是O的初始浓度，$C_O^*(t)$ 是在时间 t 时的浓度，V 是溶液的总体积。在极限电流条件下的电量法实验中，把电极反应作为一级化学反应来处理〔见(10.3.5)式〕。因此，对于电子传递步骤 $O+ne\to R$，

$$\frac{dC_O^*(t)}{dt}=-pC_O^*(t) \qquad (11.6.2)$$

式中 $p=m_OA/V$；m_O 是O的物质传递常数（cm/sec)，它是D和电解过程中对流条件的函数，A 是电极面积（cm²)。任意时间下的电流可用（10.3.1）式计算：

$$i(t)=nFAm_OC_O^*(t) \qquad (10.6.3)$$

作为耦联反应的理论处理的例子，让我们来讨论催化反应（E_rC_i')：

$$O+ne\overset{p}{\rightleftharpoons}R \qquad (11.6.4)$$

$$R+Z\xrightarrow{k'}O+Y \qquad (11.6.5)$$

这里我们假设 $C_Z^*(0)\gg C_O^*(0)$，因此（11.6.5）式表示一个 $k=k'C_Z^*(0)$ 的假一级反应。决定该体系的方程式是

$$\frac{dC_O^*(t)}{dt}=-pC_O^*(t)+kC_R^*(t) \qquad (11.6.6)$$

$$\frac{dC_R^*(t)}{dt}=pC_O^*(t)-kC_R^*(t) \qquad (11.6.7)$$

在 $t=0$ 时 $C_O^*(t)=C_O^*(0)=C_i$ 和 $C_R^*(t)=0$

根据（11.6.6）和（11.6.7）式，

$$C_R^*(t)=C_i-C_O^*(t) \qquad (11.6.8)$$

将$C_R^*(t)$的值代入（11.6.6）式，并将得到的方程式积分，得到

$$C_O^*(t)=C_i\left\{\frac{\gamma+\exp[-p(1+\gamma)t]}{1+\gamma}\right\} \qquad (11.6.9)$$

式中$\gamma=k/p$。i-t行为由联立（11.6.3）和（11.6.9）式得到

$$\frac{i(t)}{i(0)}=\frac{\gamma+\exp[-p(1+\gamma)t]}{1+\gamma} \qquad (11.6.10)$$

应注意，在这种情况下，电流不能象在未受干扰反应（$k\to0$）的情况那样衰减到零（或基底水平），而是代之以衰减到一个稳态值i_{ss}，此处

$$\frac{i_{ss}}{i(0)}=\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \qquad (11.6.11)$$

（图11.6.1）。因而，γ可以由$i_{ss}/i(0)$决定。由于电流不能衰减到基底的水平，对于EC′情况就达不到与时间无关的n_{app}值，而n_{app}在电解过程中继续上升。根据（11.6.1）和（11.6.10）式以及这个事实

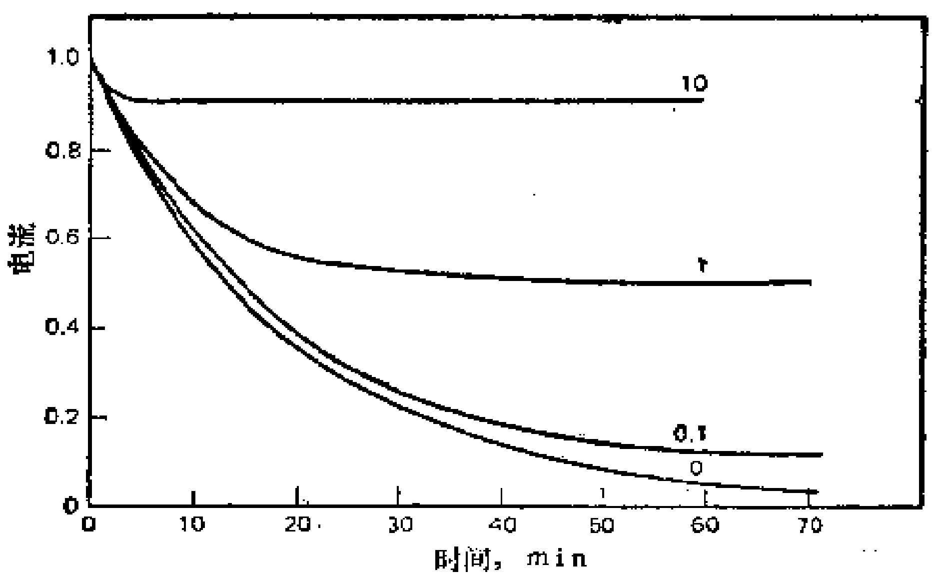


图 11.6.1　催化反应情况的电流-时间行为；$p=0.05\text{min}^{-1}$，k/p值在曲线上标出。〔引自A. J. Bard and K. S. V. Santhanam, *Electroanal. Chem.*, 4,215(1970).〕

$$Q(t)=\int_0^t i(t)dt \qquad (11.6.12)$$

导出n_{app}方程式：

$$n_{app}=n\left[\frac{1}{1+\gamma}+\frac{p\gamma t}{1-e^{-p(1+\gamma)t}}\right] \qquad (11.6.13)$$

在电量法中，EC′ 情况的判据是电流不衰减到基底线，以及 n_{app} 要不断增加（n_{app} 值比预期的要大）。关于EC′反应在电量法中的详细叙述可见文献（71～73）。现在我们简要地讨论电量法中对几种耦联化学反应情况的理论处理的结果。关于这方面更详细的评论已经有过报导[74,75]。

11.6.2 前置反应——C_rE_r

当电活性物质是由前置反应产生时〔见(11.3.1)式到（11.3.3）式〕，完全电解的 n_{app}值不受干扰，即 $n_{app}=n$。然而，i-t 行为不再是单一指数衰减行为，因为电流部分地受Y转化为O的速度所控制。电流由下式给出[76,77]

$$\frac{i}{nFVp(C_O)_i}=C_1e^{-(L-G)t}+(1-C_1)e^{-(L+G)t} \qquad (11.6.14)$$

式中

$$L=0.5(k_f+k_b+p)$$
$$G=(L^2-k_fp)^{1/2}$$
$$C_1=G+L-p/2G$$

$$(C_O)_i=\frac{K}{1+K}C^*$$

典型的 $\log i$-t 曲线示于图11.6.2，曲线的形状可以作如下的解释。初始电流受O的平衡浓度（C_O)$_i$ 控制。初始衰减受存在的O的电解速度支配，也即受 p 支配。极限速度受由Y转化为O的速度所控制，也即受 k_f 控制。

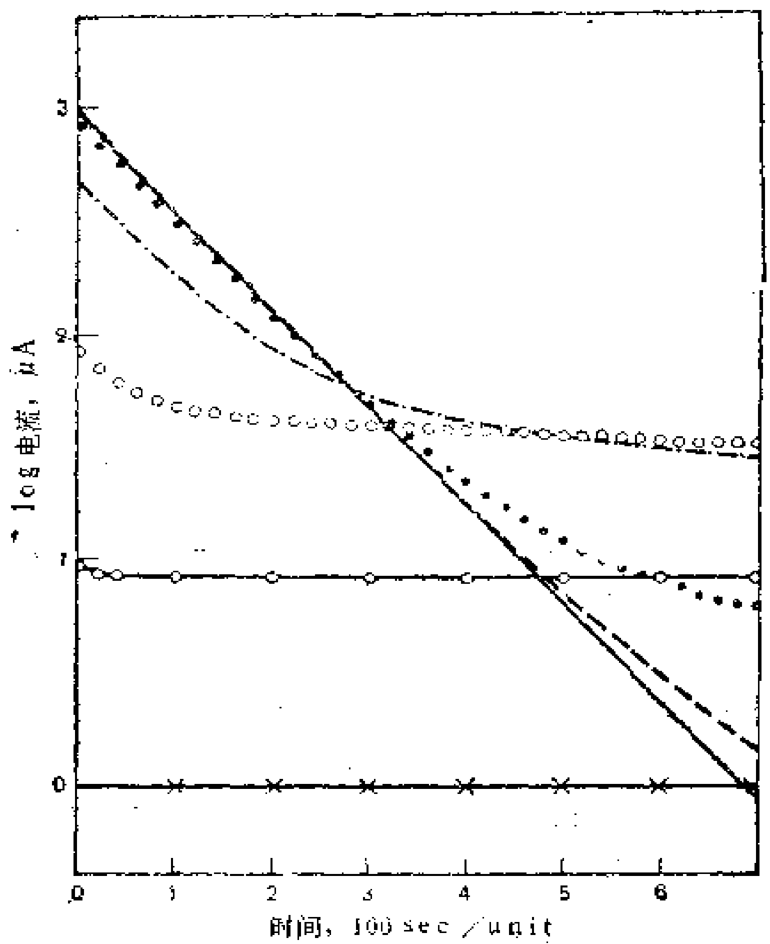


图 11.6.2 不同$K=k_f/k_b$值下前置反应的电流-时间行为。计算是在$(C_O)_i+(C_Y)_i=10^{-4}M$；$p=0.01\text{sec}^{-1}$，$k_f=10^{-3}\text{sec}^{-1}$条件下进行。（×—×）$K=0.001$；（○—○）$K=0.01$；（○）$K=0.1$；（·—·—）$K=1.0$；（……）$K=10.0$；（------）$K=100.0$；（——）$K=\infty$。〔引自A. J. Bard and E. Solon, *J. Phys. Chem.*, 67, 2326(1963).〕

11.6.3 后续反应——E_rC_i；反向电量法

一个不可逆的后续反应，不会干扰正向i-t曲线或n_{app}值。然而，在正向电解($O+ne\rightarrow R$) 已经进行了时间t后，通过电势阶跃到可发生反向氧化 ($R\rightarrow O+ne$)的值，并测定正向阶跃所通过的电量(Q_f)和反向阶跃所通过的电量(Q_b)的相对值，可以得到有关后续

反应(R $\xrightarrow{k}$ Y)速度的信息。对于正向电解[78]，

$$Q_f = nFVC_O^*(0)[1-\exp(-pt_1)] \qquad (11.6.15)$$

该方程式在$t_1 \to \infty$时，给出（11.3.11）式。在不存在干扰反应时，当反向电解进行了时间t_2后，

$$Q_b/Q_f = 1-\exp[-p(t_2-t_1)] \qquad (11.6.16)$$

显然，当$(t_2-t_1) \to \infty$时，$Q_b^0 = Q_f$。当存在后续反应时，

$$Q_b = \frac{nFVpC_R(t_1)}{(p+k)}\{1-\exp[-(p+k)(t_2-t_1)]\} \quad (11.6.17)$$

式中$C_R(t_1)$是R在反向电解开始时的浓度，它可由下式给出

$$C_R(t_1) = \frac{pC_O^*(0)}{(k-p)}[\exp(-pt_1)-\exp(-kt_1)] \quad k \neq p$$

$$(11.6.18\,a)$$

$$C_R(t_1) = pC_O^*(0)t_1\exp(-pt_1) \quad k = p \qquad (11.6.18\,b)$$

速度常数k可以由（11.6.17）和（11.6.18）式算出，或更简单一些，通过使逆向反应进行完全，从而给出Q_b^0[当$(t_2-t_1) \to \infty$]，在此条件下，

$$\frac{Q_b^0}{Q_f} = \frac{p^2}{k^2-p^2}\left\{\frac{1-\exp[(p-k)t_1]}{\exp(pt_1)-1}\right\} \quad k \neq p \quad (11.6.19\,a)$$

$$\frac{Q_b^0}{Q_f} = \frac{pt_1}{2[\exp(pt_1)-1]} \quad k = p \qquad (11.6.19\,b)$$

对于电子传递反应后续的可逆反应和二聚化的反向电量法也曾提出过类似的处理[78]。

11.6.4 $E_rC_iE_r$反应

正如伏安法一样（11.3.6节），$\Delta E^0 > 0$时ECE反应的特征是在短时间内n_{app}值为n_1，当中间反应进行的程度并不显著时，在较长时间内n_{app}值为n_1+n_2。假设每一个电子传递步骤有相同的p值，i-t曲线为

$$\frac{i}{FVC_O^*(0)p\exp(-pt)} = n_1 + \frac{n_2pk}{k-p}\left\{t - \frac{[1-e^{-(k-p)t}]}{k-p}\right\}$$

(11.6.20)

不同k/p值的典型的i-t曲线示于图11.6.3。当$k/p \ll 1$和$kt_1 \ll 1$时，$n_{app} = n_1$，且观察到电流的单一指数衰减。在长时间的电解下，$n_{app} = n_1 + n_2$。当有附加反应发生时，n_{app}值甚至对于长的电解时间也可能是非整数。例如，如果中间体R_1除了分解为R_2外（11.3.38式），还分解为一种非电活性物质Z，

$$R_1 \xrightarrow{k_2} Z \qquad (11.6.21)$$

于是[79]

$$n_{app}^{0} = n_1 + n_2\frac{1}{1+(k_2/k)} \qquad (11.6.22)$$

这种反应途径将会导致非整数的n_{app}^0值。

许多其它反应历程在电量法中都处理过[74,75]。若干不同反应机理的判据在表11.6.1中给出[74]。

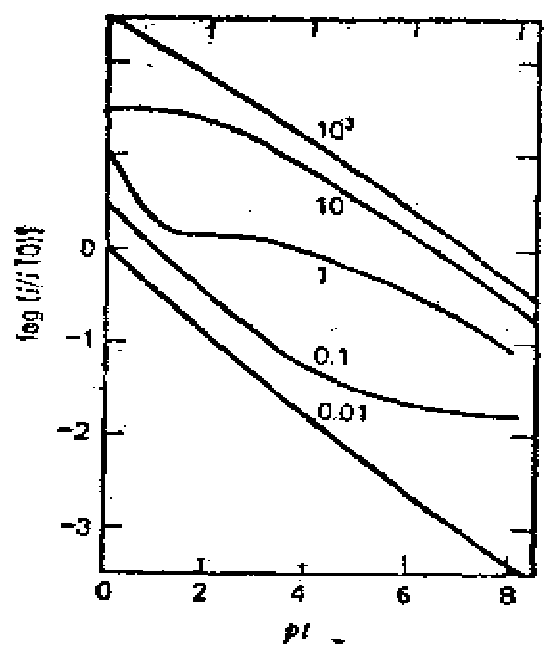


图 11.6.3 $p=10^{-3}$sec时，ECE机理的$i/i(0)$随t的变化。不同的k/p值在每条曲线上标出，纵坐标标度适用于$k/p=0.01$的最低的曲线。在此以上的每条曲线，相对于纵坐标向上移动0.5单位。〔引自S. Karp and L. Meites, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 253(1968).〕

表 11.6.1 不同反应机理在控制电势电量法中的判据①

反应机理	n_{app}②	反向电量法③	log i–t④
无动力学作用			
$O+ne\rightarrow R$	$n_{app}=n$	$Q_b^0=Q_f$	直线，斜率 p
催化反应			
$O+ne\rightarrow R$	$n_{app}>n$	$0\leqq Q_b^0<Q_f$	凹形向上；电流达到稳态值。如果电解中断并重新开始，则电流将比中断时的值高
$R+Z\xrightarrow{k}O$			
$O+ne\rightarrow R$	$n_{app}>n$	$0\leqq Q_b^0<Q_f$	直线或凹形朝下
$R+Z\xrightarrow{k_1}O$	$n_{app}=f(C_O)_t$		
$R+X\xrightarrow{k_2}Y$			
前置反应			
$Y\underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}}O$	$n_{app}=n$	$Q_b^0=Q_f$	凹形向上
耦联反应			
$O+ne\rightarrow R$	$n/2<n_{app}<n$	$Q_b^0<Q_f$	直线斜率 $>p$
$R+O\xrightarrow{k}Y$	$n_{app}=f(C_O)_t$		
$O+ne\rightarrow R$			
$R+O\xrightarrow{k_1}Y$	$n/2<n_{app}<n$	$Q_b^0<Q_f$	直线斜率 $>p$
$R+Z\xrightarrow{k_2}X$	$n_{app}=f(C_O)_t$		
竞争反应			
$O+ne\rightarrow R$	$n_{app}<n$	$Q_b^0=Q_f$	直线斜率 $>p$
$O+Z\xrightarrow{k}X$	n_{app}是溶液的混合和电解之间的时间及$(C_O)_t$的函数		
后续反应			
$O+ne\rightarrow R$	$n_{app}=n$	$Q_b^0<Q_f$	直线斜率 $=p$

续表

反应机理	n_{app}②	反向电量法③	$\log i-t$ ④
$R \xrightarrow{k} Y$ 或 $R \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} Y$ 或 $2R \xrightarrow{k} X$			
接替反应			
$O \xrightarrow{+n_1e} I \xrightarrow{+n_2e} R$	$n_{app}=n_1+n_2$	$Q_b^0=Q_f$	直线或凹形向上
$O \xrightarrow{+n_1e} I \xrightarrow{+n_2e} R$ $I \xrightarrow{k} X$	$n_1<n_{app}<n_1+n_2$	$Q_b^0<Q_f$	直线或凹形向下
ECE反应			
$O_1 \xrightarrow{n_1e} R_1 \xrightarrow{k_1} O_2 \xrightarrow{n_2e} R_2$	$n_{app}=n_1+n_2$	$Q_b^0=Q_f\left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)$ (不可逆的中间反应)	直线，凹形向上或向下
$O_1 \xrightarrow{n_1e} R_1 \xrightarrow{k_1} O_2 \xrightarrow{n_2e} R_2$ $R_1 \xrightarrow{k_2} Z$	$n_1<n_{app}<n_1+n_2$	$Q_b^0<Q_f\left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)$	直线，凹形向上或向下
$O_1 \xrightarrow{n_1e} R_1 \xrightarrow{k_1} O_2 \xrightarrow{n_2e} R_2$ $2R_1 \xrightarrow{k_2} X$	$n_1<n_{app}<n_1+n_2$ $n_{app}=f(C_O)$②	$Q_b^0<Q_f\left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)$ (不可逆的中间反应)	直线，凹形向上或向下

① 取自A. J. Bard and K. S. V. Santhanam, ***Electroanal. Chem.***, **4**, 215–315(1970).

② n_{app}是O的初始浓度（C_O）的函数。

③ 假设所有电化学步骤均可逆。

④ 除非另外注明，电流均衰减到基线。

11.7 参考文献

1. Z. Galus, "Fundamentals of Electrochemical Analysis," E. Harwood, Ltd., Chichester, 1976, pp. 255–395.
2. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Wiley-Interscience, New York, 1954.

3. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1952.
4. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry," Plenum, New York, 1977.
5. D. Pletcher, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 471 (1975).
6. D. H. Evans, *Accts. Chem. Res.*, **10**, 313 (1977).
7. A. C. Testa and W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 1320 (1961).
8. C. Amatore and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 27 (1977).
9. W. Smith and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5203 (1975).
10. A. C. Testa and W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **32**, 1512 (1960).
11. O. Dracka, *Collect. Czech. Chem. Communs.*, **25**, 338 (1960).
12. H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **36**, 510 (1964).
13. D. A. Tryk and S. M. Park, *ibid.*, **51**, 585 (1979).
14. J. M. Saveant and E. Vianello, *Electrochim. Acta*, **8**, 905 (1963); **12**, 629 (1967).
15. J. Koutecky and R. Brdicka, *Collect. Czech. Chem. Communs.*, **12**, 337 (1947).
16. J. Koutecky and J. Cizek, *ibid.*, **21**, 836 (1956).
17. J. Koutecky, *ibid.*, **19**, 857 (1954).
18. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
19. P. Delahay and T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953).
20. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 322 (1961).
21. A. J. Bard and H. B. Herman, "Polarography—1964," G. J. Hills, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 373.
22. W. M. Schwarz and I. Shain, *J. Phys. Chem.*, **69**, 30 (1965).
23. W. V. Childs, J. T. Maloy, C. P. Keszthelyi, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 874 (1971).
24. M. L. Olmstead and R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **41**, 851 (1969).
25. J. M. Saveant and E. Vianello, *Electrochim. Acta*, **12**, 1545 (1967).
26. M. L. Olmstead, R. T. Hamilton, and R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **41**, 260 (1969).
27. R. S. Nicholson, *ibid.*, **37**, 667 (1965).
28. C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **26**, 147 (1970).
29. D. H. Evans, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1160 (1972).
30. L. Nadjo and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 113 (1973).
31. P. Delahay and G. L. Steihl, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3500 (1952).
32. S. L. Miller, *ibid.*, **74**, 4130 (1952).
33. Z. Pospisil, *Collect. Czech. Chem. Communs.*, **12**, 39 (1947).
34. P. Delahay, C. C. Mattax, and T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5319 (1954).
35. O. Fischer, O. Dracka, and E. Fischerova, *Collect. Czech. Chem. Communs.*, **26**, 1505 (1961).
36. C. Furlani and G. Morpurgo, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 351 (1960).
37. G. S. Alberts and I. Shain, *Anal. Chem.*, **35**, 1859 (1963).
38. J. Koutecky, *Collect. Czech. Chem. Communs.*, **18**, 183 (1953).
39. R. S. Nicholson, J. M. Wilson, and M. L. Olmstead, *Anal. Chem.*, **38**, 542 (1966).
40. J. M. Saveant, *Bull. Chem. Soc. France*, 1967, 91.
41. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **37**, 178 (1965).

42. J. M. Saveant, *Electrochim. Acta*, **12**, 753 (1967).
43. H. B. Herman and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **70**, 396 (1966).
44. M. Mastragostino, L. Nadjo, and J. M. Saveant, *Electrochim. Acta*, **13**, 721 (1968).
45. J. M. Saveant, C. P. Andrieux, and L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 137 (1973).
46. M. K. Hanafey, R. L. Scott, T. H. Ridgway, and C. N. Reilley, *Anal. Chem.* **50**, 116 (1978).
47. S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2377 (1971).
48. J. Koutecky and V. G. Levich, *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 1565 (1958); *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **117**, 441 (1957).
49. W. Vielstich and D. Jahn, *Z. Elektrochem.*, **32**, 2437 (1958).
50. H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 77 (1972).
51. L. K. J. Tong, K. Liang, and W. R. Ruby, *ibid.*, **13**, 245 (1967).
52. S. A. Kabakchi and V. Yu. Filinovskii, *Electrokhim.*, **8**, 1428 (1972).
53. W. J. Albery and S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1946 (1966).
54. W. J. Albery, M. L. Hitchman, and J. Ulstrup, *ibid.*, **64**, 2831 (1968).
55. W. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disc Electrodes," Clarendon Press, Oxford, 1971.
56. K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 335 (1970).
57. W. J. Albery and S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2584 (1966).
58. K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1517 (1970).
59. P. Beran and S. Bruckenstein, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3630 (1968).
60. D. Haberland and R. Landsberg, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 724 (1966).
61. F. Kermiche-Aouanouk and M. Daguenet, *Electrochim. Acta*, **17**, 723 (1972).
62. S. Karp, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1082 (1968).
63. V. Yu. Filinovskii, *Electrokhim.*, **5**, 635 (1969).
64. L. S. Marcoux, R. N. Adams, and S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2611 (1969).
65. D. E. Smith, *Electroanal. Chem.*, **1**, 1 (1966).
66. D. E. Smith, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2**, 247 (1971).
67. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *Electroanal. Chem.*, **4**, 1 (1970).
68. H. Gerischer, *Z. Physik. Chem.*, **198**, 286 (1951).
69. H. Matsuda, P. Delahay, and M. Kleinerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6379 (1979).
70. T. G. McCord and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, **41**, 116 (1969).
71. D. H. Geske and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1957 (1959).
72. L. Meites and S. A. Moros, *Anal. Chem.*, **31**, 23 (1959).
73. G. A. Rechnitz and H. A. Laitinen, *Anal. Chem.*, **33**, 1473 (1961).
74. A. J. Bard and K. S. V. Santhanam, *Electroanal. Chem.*, **4**, 215 (1970).
75. L. Meites in "Techniques of Chemistry," A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1971, Part IIA, Vol. I, Chap. IX.
76. A. J. Bard and E. Solon, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2326 (1963).
77. R. I. Gelb and L. Meites, *ibid.*, **68**, 630 (1964).
78. A. J. Bard and S. V. Tatwawadi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2676 (1964).
79. A. J. Bard and J. S. Mayell, *ibid.*, **66**, 2173 (1962).
80. S. Karp and L. Meites, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 253 (1968).

11.8 习　　题

11.1　讨论下述体系：

$A+e \rightleftharpoons B$　　　　$E^{0'}=-0.5V$（相对于SCE）

$B \rightarrow C$

$C+e \rightleftharpoons D$　　　　$E^{0'}=-1.0V$（相对于SCE）

B的半衰期是100msec。两个电荷传递反应均有大的k^0值。

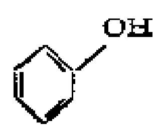
画出在0.0V（相对于SCE）开始扫描，在−1.2V（相对于SCE）反向所预期的循环伏安图谱。表明速度为50mV/sec，1V/sec和20V/sec的曲线。

11.2　画出在电极上进行上一习题中的电极反应时RRDE的捕集系数对旋转速度的粗略定量图。假设电解发生在物质传递极限区，$Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)+e$的捕集系数为0.45。

11.3　下面的数据是由一系列循环伏安法实验记录的，实验的目的是推断涉及某化合物还原的电极反应机理。列出反应机理以解释判据函数的行为，然后简要地说明数据中符合你所提出机理的一些趋势。回扫电势维持在−1.400V（相对于SCE）不变。

扫描速度 v V/sec	$E_{p/2}$（阴极）V（相对于SCE）	$E_{p/2}$（阳极）V（相对于SCE）	i_p（阳极）/ i_p（阴极）	i_p（阴极）/$v^{1/2}$ $\mu A \cdot sec^{1/2} \cdot V^{-1/2}$
0.1	−1.253	−1.17	0.1	35
2.0	−1.260	−1.185	0.51	34.4
10	−1.265	−1.197	0.84	33.0
20	−1.270	−1.208	0.91	32.8
100	−1.271	−1.212	1.01	32.6
200	−1.270	−1.212	1.01	32.7

11.4　物质A可以在DME上还原为物质B。在乙腈中A的1MM溶液在−1.90V（相对于SCE）显示出一个波。这个波在25℃时的斜率为60.5mV，并给出$(I_d)_{max}=1.95$。当苯酚加入体系中时，极谱行为改变：



苯酚（C）

得出如下的观察结果：

3

C的浓度，M	$E_{1/2}$	波的斜率，mV	$(I_d)_{max}$
10^{-3}	-1.88	61.4	2.81
10^{-2}	-1.85	61.9	3.85
10^{-1}	-1.82	61.8	3.87

解释这些事实。你可以提出A和B的化学本性吗？

11.5 循环伏安法在分子性能（例如，离子化电势，电子亲合力，MO计算等）相关的研究中，常被用来得到标准电势的信息。由这类数据如何求取标准电势？包括什么假设？如果电极过程是EC，会出现那类的误差？如果涉及的是电子传递到化学稳定的产物上是缓慢的，将又该如何？

11.6 导出后续催化反应（E_rC_i'）在大的和小的λ值下，计时电势法的$(\tau/\tau_d)^{1/2}$的极限值。见（11.3.36）式。在图11.3.21的KP区中$(\tau/\tau_d)^{1/2}$对$\lambda^{1/2}$的直线的斜率是多少？

11.7 导出后续催化反应（E_rC_i'）的计时电势法的E-t曲线方程式，见（11.3.34）和（11.3.35）式。说明当$k\to0$时，能斯特电极反应的E-t曲线的趋势。当$\lambda\to\infty$时，极限的（KP）行为是什么？作出表示$E_{\tau/4}$随λ变化的曲线图。

11.8 在E_rC_i'反应历程（11.3.31）的线性扫描伏安法中，极限电流i_∞的值可以应用稳态条件导出，即

$[\partial C_O(x,t)/\partial t]=[\partial C_R(x,t)/\partial t]=0$，$C_O(x,t)+C_R(x,t)=C_O^*$（取$D_O=D_R=D$）。进行这种推导。

11.9 $1M$ HCl中含$0.01M$ M^{3+}的溶液，控制电势还原生成M^{2+}。当电解是在体
9 积$100cm^3$中一个$50cm^2$电极上以$m=10^{-2}cm/sec$进行时，注意电流衰减到稳态值24.5mA，这一数值明显地比$1M$ HCl中该电势下的预电解残余电流（600μA）高。这种作用是由于在下述反应中M^{3+}再生的缘故：

$$M^{2+}+H^+\to M^{3+}+\frac{1}{2}H_2$$

该反应的假一级速度常数是多少？在电解过程中，溶液中M^{2+}的稳态浓度是多少？

11.10 科斯塔（Costa），普克斯德（Puxeddu）和赖森霍弗（Reisenhofer）（*J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2034）研究了在DMF中汞电极上C_O^{II}(salen)络合物的循环伏安法还原〔(salen)是螯合配位基N,N'-乙撑双（水杨叉亚

胺)]。在不存在任何添加剂的0.20mM络合物溶液中，对下述反应

$$Co^{II}(salen)+e \rightleftharpoons Co^{I}(salen)^-$$

测得一个典型的可逆循环伏安图。当加入乙基次溴酸酯（EtBr）时，发生如下的不可逆反应

$$Co^{I}(salen)^- + EtBr \xrightarrow{k} Et\text{-}Co^{III}(salen)+Br^-$$

式中Et-Co^{III}(salen)在比Co^{II}(salen)更负的电势下还原。为了测定k，在后续反应是假一级反应，$k'=k$[EtBr]的EtBr的浓度下测出比值i_{pa}/i_{pc}。当$E_{1/2}$和回扫电势E_λ之间的时间（τ）为32msec时，13.3mM EtBr在0℃下i_{pa}/i_{pc}的比值为0.7。计算k及k'。

第十二章　双层结构和电极过程的吸附中间体

在第一章中，我们介绍过一些有关双层的基本概念，诸如双层电容和双层结构的概念。在这方面的一个遗留问题是我们已经反复提及的双层对电极过程和电化学测量的影响。现在我们就来更详细深入地研究电化学学科中这方面的概念。此处我们的目的是讨论各种可以阐明双层结构的实验测量，以及重要的结构模型和它们对电极动力学的意义。

12.1　双层的热力学

关于双层的许多知识来自宏观的平衡性质的测量，诸如界面电容和表面张力。通常，我们感兴趣的是这些特性随电势和电解质中各种物质的活度的变化情况。下一节将比较详细地论述有关实验的问题。现在我们将集中讨论用于提出并解释一些实验的理论。因为目前我们的重点是宏观的平衡性质，所以我们可以期望用热力学处理来严格地描述体系而无需假设模型。这是一个重要的概念，因为它意味着我们可以得到任何成功的结构模型必然说明的数据。

我们从发展的吉布斯（*Gibbs*）吸附等温式开始，（它通常描述界面）从而获得更具体地叙述电化学界面特性的电毛细方程式。

12.1.1　吉布斯吸附等温式[1~4]

假设有一个表面积为A的界面，它把α和β两个相分开。这个体系的断面描绘于图12.1.1中，两条实线之间的区域为界面区，它的组成及性能是我们所关心的。BB′线的右边为纯β相；AA′线的左边为纯α相。由于分子间的力仅仅在短程内起作用，所以界面区就只有几百个埃厚，我们可以把α和β的界面干扰看作是表面的特

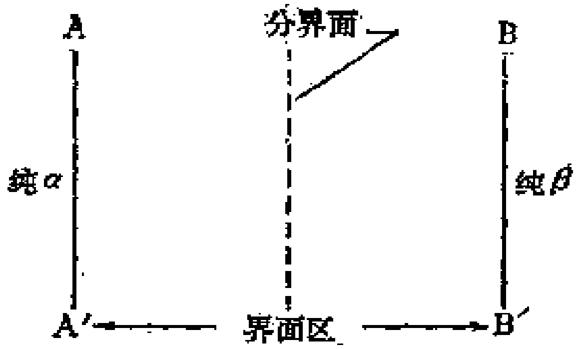


图 12.1.1　分隔α相和β相的界面区的示意图

性。可以把AA′和BB′线绘在任一地方，前提是它们要包含由于界面的干扰所致的既不同于纯α相又不同于纯β相体系的全部断面。

现在让我们以真实的界面区同假想的参考界面区相比较。在参考区内，我们规定一个分界面，如图12.1.1的虚线所示。分界面的位置是任意选择的，对最终的结果并无影响（见习题12.1），但是为了便于思考，令其与真实的界面相吻合。在这个参考体系中，我们设想未受干扰的纯α相从左扩展至分界面，而β相从右扩展至分界面。

规定参考体系的原因，完全是由于组分浓度的过剩和不足决定着界面的性质；也就是说，我们所关心的是一个差值，即真实界面区中各种物质的量与假定界面的存在并不干扰纯α相和纯β相时应有的量之间的差值。这种差值称为表面过剩量。例如，某物质象钾离子或电子，表面过剩的摩尔数应该是

$$n_i^\sigma = n_i^S - n_i^R \tag{12.1.1}$$

其中n_i^σ是过剩量，n_i^S和n_i^R分别是在真实体系和参考体系的界面层中物质i的摩尔数。表面过剩量可以由任何广泛的变量来确定。

这些变量之一是电化学自由能，一般来说，电化学自由能是很有用的。对于参考体系，影响自由能的是一般的变量：温度，压力及所有组分的摩尔数，即$\overline{G}^R=\overline{G}^R(T,P,n_i^R)$。表面积对$\overline{G}^R$没有影响，因为界面不影响$\alpha$相和$\beta$相，所以不存在相互作用的能量。另一方面，我们从经验得知，真实体系有一种使界面面积减到最小或增到最大的趋势；因此，真实体系的自由能$\overline{G}^S$必然与面积有关。于是，$\overline{G}^S=\overline{G}^S(T,\ P,\ A,\ n_i^S)$。

全微分为

$$d\overline{G}^R=\left(\frac{\partial\overline{G}^R}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\overline{G}^R}{\partial P}\right)dP+\sum_i\left(\frac{\partial\overline{G}^R}{\partial n_i^R}\right)dn_i^R \tag{12.1.2}$$

$$d\overline{G}^s=\left(\frac{\partial\overline{G}^s}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\overline{G}^s}{\partial P}\right)dP+\left(\frac{\partial\overline{G}^s}{\partial A}\right)dA+\sum_i\left(\frac{\partial\overline{G}^s}{\partial n_i^s}\right)dn_i^s \tag{12.1.3}$$

我们只讨论一些在恒温恒压下进行的实验，因此每一表达式的头两项可以去掉。偏导数$(\partial\overline{G}^R/\partial n_i^R)$是我们在2.2.4节中早已遇到过的电化学势$\bar{\mu}_i$。由于是平衡，故电化学势对于任何给定的物质来说在整个体系中都是常数。因为它在界面层中与在纯α相和纯β相中都是相同的，所以下式必然也是正确的，即

$$\bar{\mu}_i=\left(\frac{\partial\overline{G}^R}{\partial n_i^R}\right)=\left(\frac{\partial\overline{G}^s}{\partial n_i^s}\right) \tag{12.1.4}$$

我们还可以将偏导数$(\partial\overline{G}^s/\partial A)$称之为表面张力$\gamma$。

至此，我们可以把微分的过剩自由能写为

$$d\overline{G}^\sigma= d\overline{G}^s- d\overline{G}^R=\gamma dA+\sum_i\bar{\mu}_i d(n_i^s-n_i^R) \tag{12.1.5}$$

并从（12.1.1）式得出

$$d\overline{G}^\sigma=\gamma dA+\sum_i\bar{\mu}_i dn_i^\sigma \tag{12.1.6}$$

这个方程式告诉我们，界面自由能（在温度和压力恒定的条件下）可以由变量A和n_i等广泛的其它变量来描述。这种特点允许我们借助欧拉（Euler）定理❶得到

---

❶ 我们说$\overline{G}$是广泛变量A和n_i的一个广泛函数。由此我们想到电化学自由能与体系的物理量呈线性关系。如果我们用加倍A及所有的n_i来加倍体系的大小，那么$\overline{G}$也加倍。从数学上讲，这种行为意味着$\overline{G}(A,n_i)$是A和n_i的一个线性齐次函数。欧拉定理[5]通常用于线性方程的齐次函数，这就使我们依据（12.1.7）式中的导数和变量来定义函数本身。

$$\overline{G}^\sigma=\left(\frac{\partial\overline{G}^\sigma}{\partial A}\right)A+\sum_i\left(\frac{\partial\overline{G}^\sigma}{\partial n_i^\sigma}\right)n_i^\sigma \qquad (12.1.7)$$

$$\overline{G}^\sigma=\gamma A+\sum_i\overline{\mu}_i n_i^\sigma \qquad (12.1.8)$$

让我们从这个表达式求全微分$d\overline{G}^\sigma$，

$$d\overline{G}^\sigma=\gamma dA+\sum_i\overline{\mu}_i dn_i^\sigma+Ad\gamma+\sum_i n_i^\sigma d\overline{\mu}_i \qquad (12.1.9)$$

很清楚，(12.1.6) 式和(12.1.9)式必然是等效的，因此，(12.1.9)式中后两项总和必须为零：

$$Ad\gamma+\sum_i n_i^\sigma d\overline{\mu}_i=0 \qquad (12.1.10)$$

通常，单位表面积的过剩量的提法更方便些；所以我们引出表面过剩浓度$\Gamma_i=n_i^\sigma/A$。于是 (12.1.10) 式可表示为

$$-d\gamma=\sum_i\Gamma_i d\overline{\mu}_i \qquad (12.1.11)$$

此式即吉布斯吸附等温式。这已暗示出表面张力的测量对界面结构起着重要作用，但是观察一下实验的结果，我们就还需要特别研究一下电化学中的情况。这就是我们下一步的工作。

12.1.2 电毛细方程[1-4]

现在让我们来讨论一个汞表面与KCl 溶液接触的特殊的化学体系。汞的电势用相对于一个与实验溶液无液接界的参比电极来控制。假设水相含有界面活性的中性物质M。例如，这个电池可以是

$$Cu'/Ag/AgCl/K^+,\ Cl^-,\ M/Hg/Ni/Cu \qquad (12.1.12)$$

我们把注意力集中在汞电极与水溶液之间的界面上。

就此例而言，在写出的吉布斯吸附等温式中，分别把汞电极部分，溶液的离子部分，以及溶液的中性成分分组写出是有好处的，因为我们要获得电极表面的电荷的过剩量，就必须讨论在汞上的电子的表面过剩。它可以是正也可以是负。因此

$$-d\gamma=(\Gamma_{Hg}d\overline{\mu}_{Hg}+\Gamma_e d\overline{\mu}_e^{Hg})$$

$$+ (\Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{Cl^-}d\bar{\mu}_{Cl^-})$$

$$+ (\Gamma_M d\bar{\mu}_M + \Gamma_{H_2O}d\bar{\mu}_{H_2O}) \quad (12.1.13)$$

式中$\bar{\mu}_e^{Hg}$是汞相里的电子。

在电化学势之间存在着某些重要的联系：

$$\bar{\mu}_e^{Hg} = \bar{\mu}_e^{Cu} \quad (12.1.14)$$

$$\bar{\mu}_{KCl} = \mu_{KCl} = \bar{\mu}_{K^+} + \bar{\mu}_{Cl^-} \quad (12.1.15)$$

此外，

$$\bar{\mu}_{H_2O} = \mu_{H_2O} \quad (12.1.16)$$

$$\bar{\mu}_M = \mu_M \quad (12.1.17)$$

进一步认知到$d\bar{\mu}_{Hg} = d\mu^0_{Hg} = 0$，我们可以把（12.1.13）式重新表示为

$$-d\gamma = \Gamma_e d\bar{\mu}_e^{Cu} + [\Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{KCl} - \Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{Cl^-} + \Gamma_{Cl^-}d\bar{\mu}_{Cl^-}]$$

$$+ [\Gamma_M d\mu_M + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O}] \quad (12.1.18)$$

现在我们讨论参比电极能对水相组元之一有响应这一重要事实。根据在参考界面上处于平衡状态，故有

$$\bar{\mu}_{AgCl} + \bar{\mu}_e^{Cu'} = \bar{\mu}_{Ag} + \bar{\mu}_{Cl^-} \quad (12.1.19)$$

由于$d\bar{\mu}_{AgCl} = d\bar{\mu}_{Ag} = 0$，故

$$d\bar{\mu}_e^{Cu'} = d\bar{\mu}_{Cl^-} \quad (12.1.20)$$

把（12.1.20）代入（12.1.18）式，把各项归类得到

$$-d\gamma = \Gamma_e d\bar{\mu}_e^{Cu} - [\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-}]d\bar{\mu}_e^{Cu'} + \Gamma_{K^+}d\mu_{KCl}$$

$$+ \Gamma_M d\mu_M + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} \quad (12.1.21)$$

在界面的金属一侧的过剩电荷密度为

$$\sigma^M = -F\Gamma_e \quad (12.1.22)$$

在溶液一侧的电荷密度是与上面数值相等而符号相反：

$$\sigma^S = -\sigma^M = F(\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-}) \quad (12.1.23)$$

此外，

$$d\bar{\mu}_e^{Cu} - d\bar{\mu}_e^{Cu'} = -Fd(\phi^{Cu} - \phi^{Cu'}) = -FdE_- \quad (12.1.24)$$

式中E_-是汞电极相对参比电极的电势。按照习惯在下角标一个负号，表示参比电极与体系的阴离子成分相响应。引用（12.1.22）到（12.1.24）式把（12.1.21）式变为

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl} + \Gamma_M d\mu_M + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad (12.1.25)$$

我们必须承认这个方程式中所有的参数都不是独立的，我们不可能单独改变KCl，M和H_2O的化学势（例如，通过改变浓度的方法）。如果其中一个发生变化，就会影响到另一些，其结果是Γ_{K^+}，Γ_M和Γ_{H_2O}都不能独立地测量。我们是不是能够把（12.1.25）式转变为一个可测量的表达式和一些能独立地控制的量呢？

对于水相可以用公认的吉布斯－杜海姆（Gibbs-Duhem）关系式，对于任意相在T和P恒定时[8]，此关系式表示

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0 \quad (12.1.26)$$

式中i包括所有组分，X_i为摩尔分数。对于水相，

$$X_{H_2O} d\mu_{H_2O} + X_{KCl} d\mu_{KCl} + X_M d\mu_M = 0 \quad (12.1.27)$$

在（12.1.25）和（12.1.27）两式当中，可以消去$d\mu_{H_2O}$得到

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \left[\Gamma_{K^+} - \frac{X_{KCl}}{X_{H_2O}}\Gamma_{H_2O}\right]d\mu_{KCl} + \left[\Gamma_M - \frac{X_M}{X_{H_2O}}\Gamma_{H_2O}\right]d\mu_M \quad (12.1.28)$$

括弧中的量是称为相对表面过剩的可测量参数。它们分别用符号表示为

$$\Gamma_{K^+(H_2O)} = \Gamma_{K^+} - \frac{X_{KCl}}{X_{H_2O}}\Gamma_{H_2O} \quad (12.1.29)$$

$$\Gamma_{M(H_2O)} = \Gamma_M - \frac{X_M}{X_{H_2O}}\Gamma_{H_2O} \quad (12.1.30)$$

因此，我们现在认识到不能测量K^+的绝对的表面过剩，而能测的只是它相对于水的过剩。相对过剩为零并不意味着没有K^+的吸附，而只是说明K^+和H_2O的吸附程度相同而已。也就是说，K^+和H_2O以它们在本体电解液中所具有的相同的摩尔比值被吸附。相对过剩为正值是指K^+比H_2O在更大程度上被吸附，并不是指绝对的摩尔数，而是相对于本体电解液中的有效量。

在这里水是作为参考成分，在任何电解液中选择溶剂S作为参

考成分是有优越性的，因为它不涉及活度。再者，有时可以认为 $(X_i/X_s)\Gamma_s$是微不足道的，因此所测定的相对表面过剩可以认为是绝对表面过剩。当然这种假设是不严格的，但是在许多稀溶液的实验的情况下，从实用的观点来看是正确的。

这些原则使我们明确本实验体系的电毛细方程的最终陈述：

$$-d\gamma=\sigma^M dE_- + \Gamma_{K^+(H_2O)}d\mu_{KCl}+\Gamma_{M(H_2O)}d\mu_M \quad (12.1.31)$$

其它体系应该是包含别的成分项的类似方程式。电毛细方程更普遍的表述在专门的文献[4]中可以得到。

方程式（12.1.31）是涉及实验意义的一些量的关系式；即是说每个量既是可控制的，也是可测量的。用实验方法解决双层结构是我们的关键之点。

12.2 表面过剩及电参数的实验测定

12.2.1 电毛细现象及滴汞电极[1~4,7~9]

为什么把（12.1.31）式称为电毛细方程并不是一下就清楚的。这个名称是历史上人为赋予的，它系由早期应用该方程式解释汞-电解液界面上表面张力测量演变而来。最早进行这种测量的是李普曼（Lippmann），为此目的，他发明了一种叫做毛细静电计的装置[10]，它的原理是零补偿法。控制汞柱向下的压力，以便使毛细管中的汞/溶液界面不动。在此平衡条件下，因表面张力造成的使其向上的力正好等于向下的机械的力。因为这种方法依靠零位检测，所以精度很高。这种巧妙的方法一直被采用着。这些仪器能给出电毛细曲线，也就是表面张力对电势的图。

为达到同样目的而为大家所熟悉的装置是滴汞电极（DME）。滴汞电极实际上是海洛夫斯基[11]为测量表面张力而发明的。当然，它的应用已大大超过原来的目的（见第五章）。图5.3.1是一个典型设备的图形。

在寿命终端汞滴的重量是gmt_{max}，m 是汞从毛细管中流出的质量流速，g 是重力加速度，t_{max}是汞滴的寿命。这种力同作用于半

径为r_c的毛细管周边的表面张力γ相平衡；因而，

$$t_{max}=\frac{2\pi r_c}{mg}\gamma \qquad (12.2.1)$$

显而易见，汞滴下落的时间t_{max}正好于γ成正比；因此t_{max}对电势作图具有和真正的电毛细曲线相同的形状，只是纵坐标乘以一个恒定的因数，这个因数可以另外算出。有时也把这种图形称为电毛细曲线。

就对界面结构现状的了解来说，这些装置起着非常重要的作用。我们已经看到一些热力学与表面张力有很密切的关系。鉴于表面张力的测量在液体金属电极上更加方便，所以在这方面的研究中，汞和汞齐占居支配地位。汞还有一些其它的优点，它具有高的氢超电势，因此，非法拉第过程的范围是很宽的。汞是液体，所以象晶界一类的东西汞表面是决不可能出现的。在滴汞电极上，每过几秒钟就会有新鲜表面暴露出来，因此减小了工作表面积累的污染问题。这些优点也推广到法拉第电化学中使用汞表面，但是，在探索界面结构方面最能发挥其优势。那么就让我们来看看电毛细曲线是如何揭示界面结构成分的。

12.2.2 过剩电荷量和电容[1~4,7~9]

我们仍取12.1.2节讨论过的特殊的化学体系。根据其电毛细方程（12.1.31），显然

$$\sigma^M=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E_-}\right)_{\mu_{KCl},\mu_M} \qquad (12.2.2)$$

因此，电极上的过剩电荷量是任意电势下电毛细曲线的斜率。图12.2.1是在0.1MKCl中DME的滴落时间对电势所作的图。尽管电解液改变时曲线有明显的变化，但它有通常作为这些曲线特征的近于抛物线的形状，例如见图12.2.2。

这些曲线共同的特点是表面张力存在一个最大值。产生最大值的电势是电毛细极大值（ECM）的电势并在体系中是一个非常重要的东西。因为在这一点曲线的斜率为零，故为体系的零电荷电势

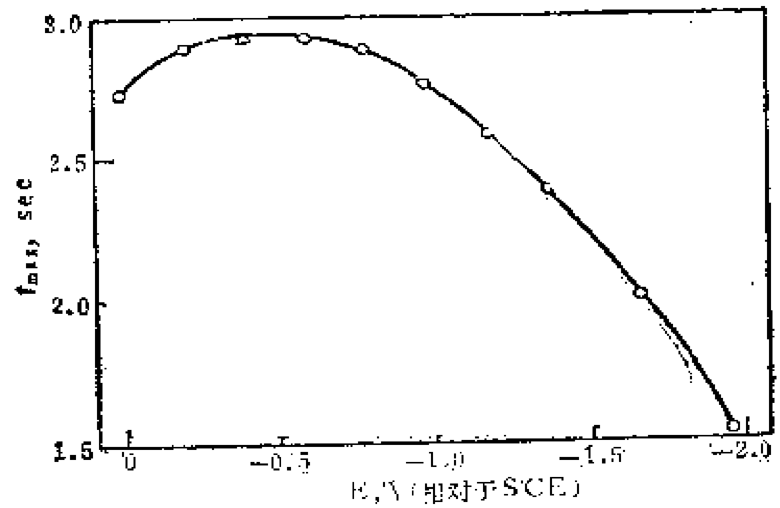


图 12.2.1 在0.1MKCl中，滴落时间对电势的电毛细曲线。〔引自 L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2035(1951).〕

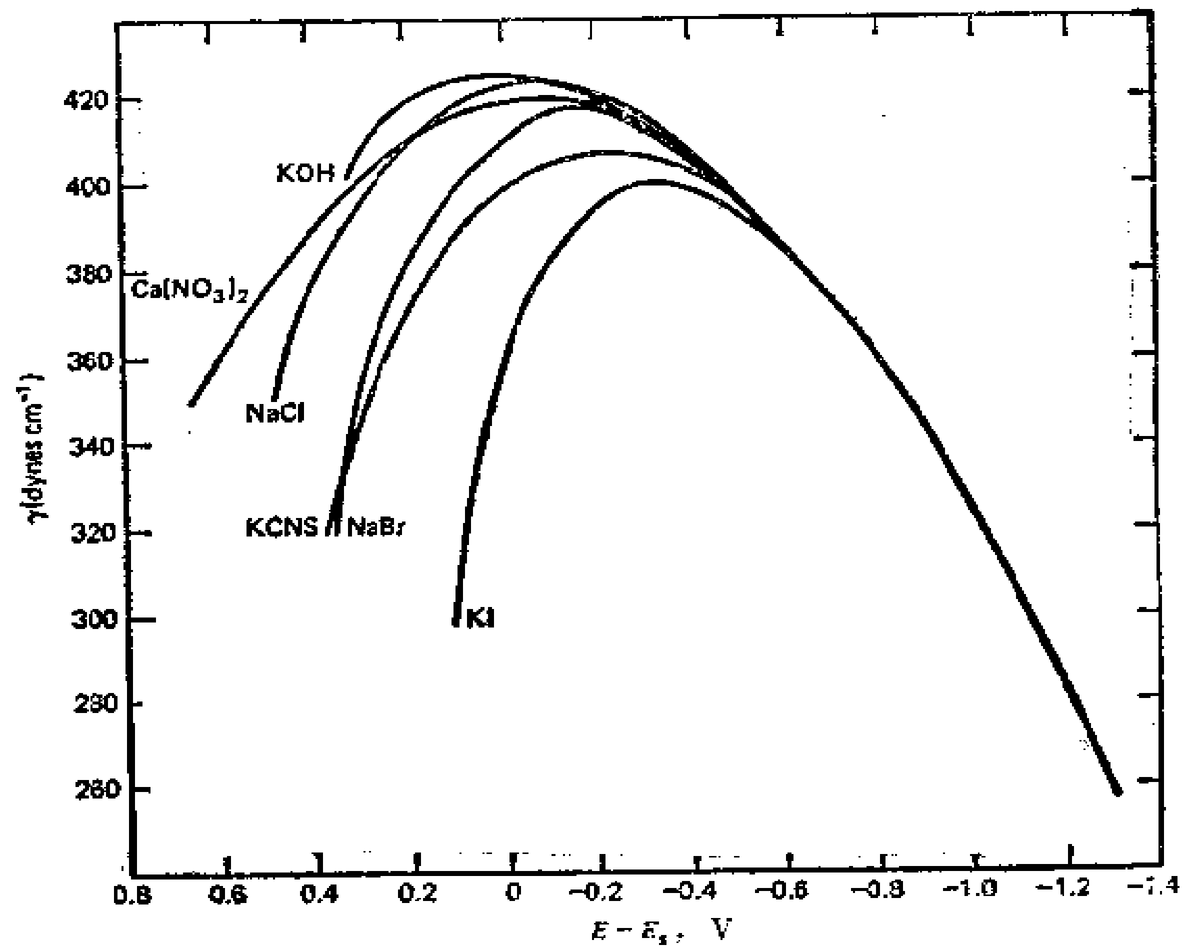


图 12.2.2 在18℃下，汞同所指出的电解质的溶液接触时，表面张力对电势的电毛细曲线。电势是对NaF中的PZC绘出。〔引自 D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441(1947).〕

(PZC)。也即在 PZC下$\sigma^M=\sigma^S=0$。

在较负的电势下，电极表面有负的电荷过剩，而在较正的电势下，存在正的表面电荷。构成任何过剩的电子的电荷都相互排斥，因而抵消了通常的表面收缩趋向，并且减弱了表面张力。表面电荷的曲线可以由微分电毛细曲线得到。图12.2.3表示出一些实例。

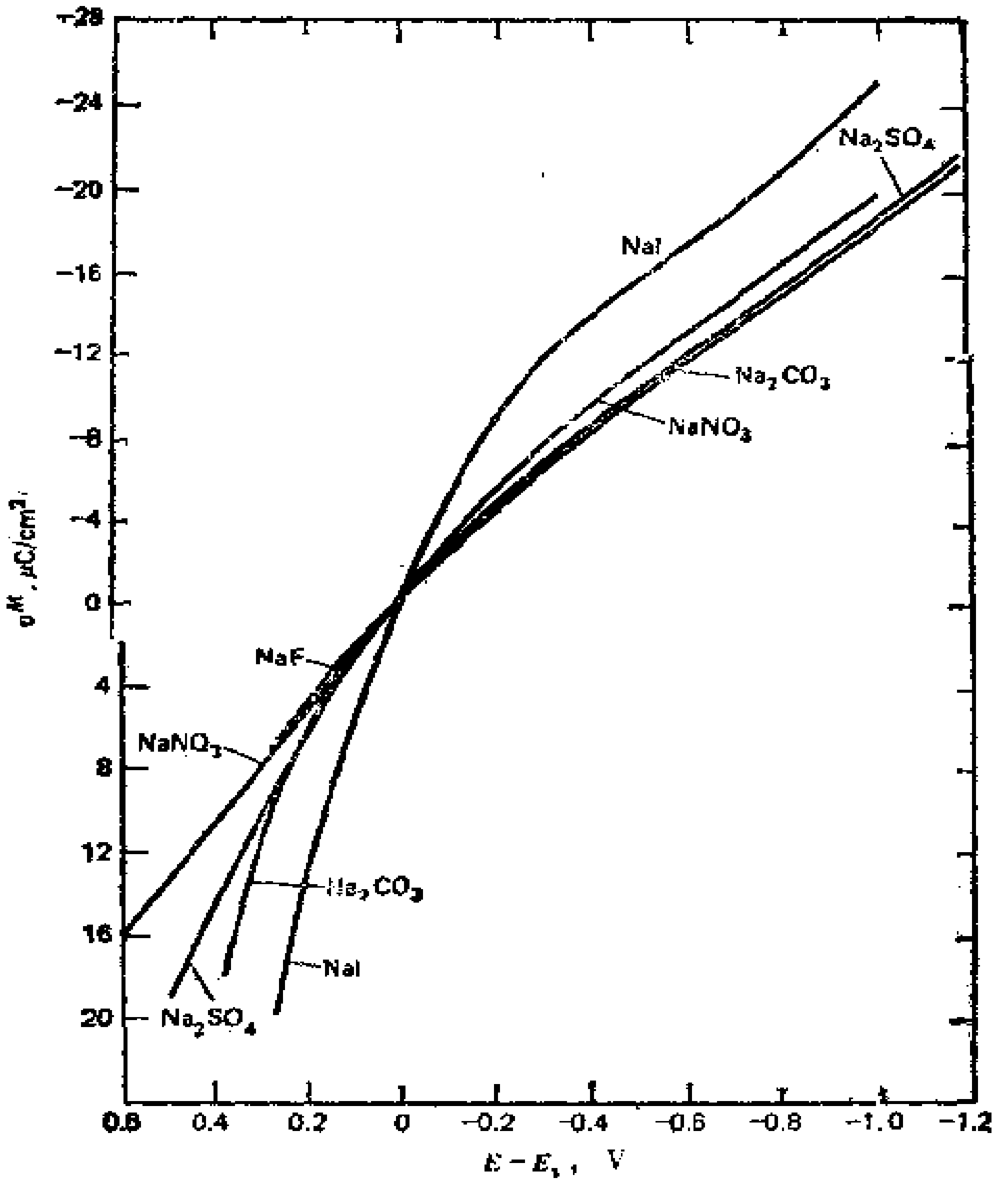


图 12.2.3 25℃下汞浸入1M所指出的电解质的溶液中，电极上的电荷密度与电势的关系。电势相对于每种电解液中的PZC。〔引自D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41,441(1947).〕

界面的电容表征与电势扰动相响应的界面储存电荷的能力。电容的一个定义是较小的电势变化所造成的电荷密度的较小的变化：

$$C_d = \left(-\frac{\partial \sigma^M}{\partial E}\right) \qquad (12.2.3)$$

微分电容显然是σ^M对E的曲线上任一点的斜率。图12.2.4可以帮助我们弄清楚这个定义。由此及图12.2.3可以看到，C_d对电势来说并不是恒定的，它并不象理想的电容器那样。

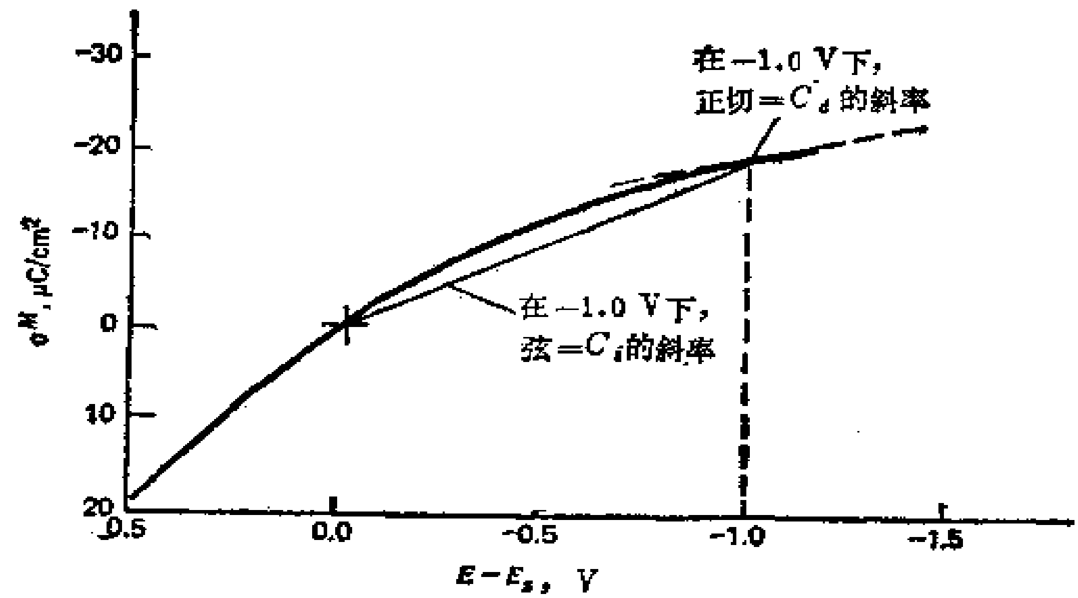


图 12.2.4　说明积分电容和微分电容定义的电荷密度相对于电势的示意图

由于C_d随E变化，促使我们定义一个积分电容 C_i（有时表示为K），它是在电势E时的总电荷密度σ^M对此时所施的电势差的比值。也即

$$C_i = \frac{\sigma^M}{(E-E_z)} \qquad (12.2.4)$$

式中E_z是PZC。图12.2.4为C_i的图解说明。积分电容通过如下方程式与C_d相关联

$$C_i=\frac{\int_{E_z}^{E} C_d dE}{\int_{E_z}^{E} dE} \tag{12.2.5}$$

因此，C_i是从E_z到E的电势范围内C_d的平均值。

微分电容是一个更加有用的量，部分原因是由于它可以用阻抗技术精确地测量出来(见第九章)。正如在12.3节中将会看到那样，电容测量在双层结构模型的建立方面起着决定性作用。

现在我们了解到，这些测量结果与电毛细数据基本上是等效的。电容可以从电毛细曲线的二阶微分求得，反之，电毛细曲线可以由微分电容的重积分得出[12,13]：

$$\gamma=\iint_{E_z}^{E} C_d dE \tag{12.2.6}$$

后一种方法必须已知PZC。电容可以是较普遍合用的第一手材料，因为σ^M对E及γ对E的曲线都要由它积分而来，这样就把实验的误差平均掉了，相反，表面张力的微分则增强了实验的误差。此外，电容的测量可以直接在固体电极上进行，而此处γ却是得不到的。

12.2.3 相对表面过剩量[1~4,7~9]

现在再回到电毛细方程式（12.1.31)上来，我们得到在所讨论的界面上，钾离子的相对表面过剩量可由下式表示

$$\Gamma_{K^+(H_2O)}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_{KCl}}\right)_{E_-,\mu_M} \tag{12.2.7}$$

因为

$$\mu_{KCl}=\mu^0_{KCl}+RT\ln a_{KCl} \tag{12.2.8}$$

故

$$\Gamma_{K^+(H_2O)}=\frac{-1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln a_{KCl}}\right)_{E_-,\mu_M} \tag{12.2.9}$$

这个关系式意味着我们能够在任意电势E_-下，通过测量几种KCl活度下的表面张力来计算$\Gamma_{K^+(H_2O)}$，但要把M的活度维持恒定。氯化

物的相对表面过剩量也可以从（12.1.31）式的电荷衡算求得。

对于中性物质M，可以很容易地推导出类似（12.2.9）式的关系式；因此，它的相对表面过剩量就能够根据它的活度对 γ 的影响进行计算。

图12.2.5是0.1MKBr溶液与汞接触时一些组元的相对表面过剩量的图。值得注意的是，溴化物在正的区域被强烈地吸附，而K^+在负的区域显出过剩。从简单的静电学我们就能够预计到这种结果。然而，这张图的其它特征具有重要的化学含意。在12.3.4节中我们将讨论这方面的一些问题。

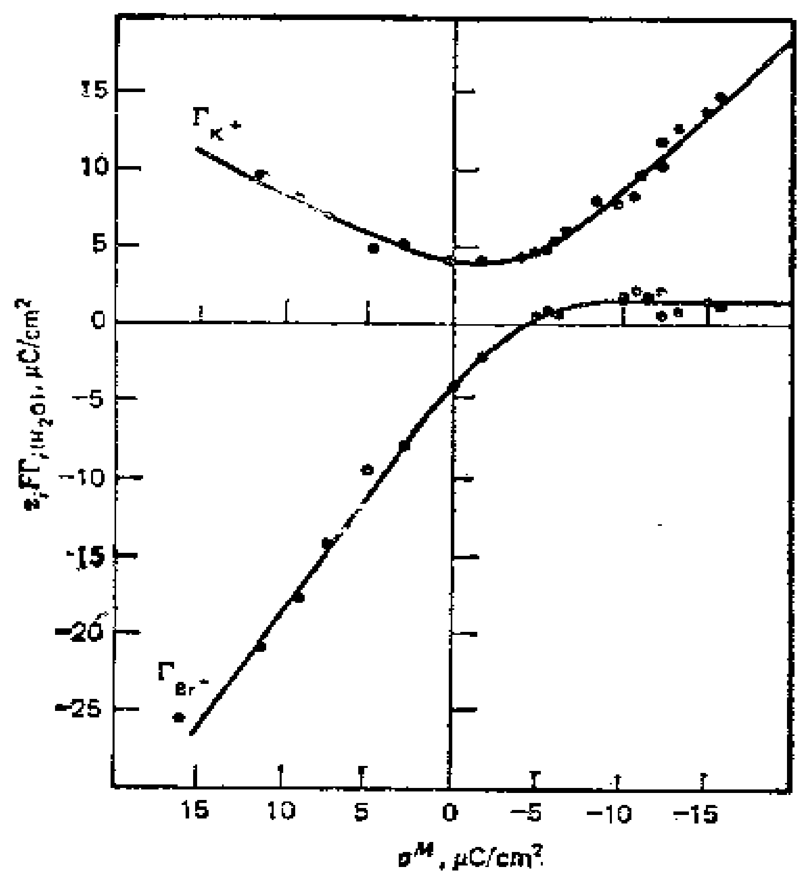


图 12.2.5 汞在0.1MKBr中表面过剩量相对于电极上电荷密度的曲线。〔引自M. A. V. Devanathan and S. G. Canagaratna, *Electrochim. Acta*, 8,77(1963).〕

12.2.4 在固体电极上的研究[8,9,13~21]

在固体表面上研究界面结构是非常困难的，因为很难使表面重现并保持清洁。表面张力和表面应力的测量不易进行。但是，近来对此已有足够重视，其前景是乐观的。如果这些数据可得到的话，就可以仿照上面讨论的方式来解释问题。

大家往往依靠微分电容进行研究。原则上，微分电容的测量能够提供描述表面电荷和相对过剩量所需要的所有信息；然而，我们必须首先知道PZC。求取固体/电解液体系的 PZC 并非一件简单的事情。为了解决这个问题，曾提出过许多方法。大概较广泛采用的方法是在稀电解液的体系中，求最小的微分电容下的电势。将此电势看作与PZC相同是根据古依-恰帕门-斯特恩（Gouy-Chapman-Stern）理论，这将在下一节中叙述。

表面过剩量常常用对吸附物质的法拉第反应敏感的方法来探讨。循环伏安法，计时电量法，以及极谱法在这方面是很有用的。12.5节中将提供这些方法用于这类问题的论述。

12.3 双层结构的模型

既然我们已经了解到对于一个界面如何可以得到有关电荷和摩尔过剩量的一些基本事实，那么我们就希望发展一个有关过剩量配置方式的图象。然而，我们不能从纯热力学量得到结构的图形。我们的办法是假设一个模型，预测出它的性能，并把它与真实体系的已知事实相比较。如果发现差别很大，则模型必须加以修正并重新检验。在这里我们将讨论已经提出的关于界面结构的几种模型[2~4,7~9,14,20,22~26]。

12.3.1 海姆荷兹模型

因为金属电极是一种良导体，所以在平衡时，其内部不存在电场。在第二章里我们说过，这一事实意味着任何金属相的过剩电荷都存在于表面上。海姆荷兹首先引出在界面上电荷分离的推论，提

出了溶液中的相反电荷也存在于表面上。因此，应该有两个由分子量级的距离分开的、极性相反的电荷层。实际上，双层这个名字起源于海姆荷兹在此领域内的早期著作中[27~29]。

这样的结构是同平行板电容器相当的，储存的电荷密度 σ 和两板之间的电压降 V 之间存在如下关系[30]：

$$\sigma=\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}V \tag{12.3.1}$$

式中 ε 是介质的介电常数，ε_0 是真空的介电常数，d 是两板之间的距离。故微分电容为❶

$$\frac{\partial\sigma}{\partial V}=C_d=\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \tag{12.3.2}$$

这种模型的缺点立刻在（12.3.2）式中显示出来，该式预期电容 C_d 是一个常数。但从前面的讨论我们知道，在真实体系中 C_d 并不是一个常数。图12.3.1是对汞和不同浓度的氟化钠溶液之间界面的一个清楚的描述。C_d 随电势和浓度的变化说明无论 ε 或 d 都与这些变量有关；因此，显然需要一个更完善的模型。

12.3.2 古依-恰帕门理论[2~4,7~9,22,23]

即使电极上的电荷被局限于表面，溶液中却并不一定如此。尤其是在稀电解液中，溶液相是电荷载体密度相对低的相。它可以取

❶ 在这里和本书别的地方，我们使用适合于MKSA单位制的电学关系，把库仑定律定义如下[31]：

$$F=\frac{qq'}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}$$

电荷 q 和 q'（库仑）之间的力 F（牛顿）与电荷的距离 r（米），介质的介电常数 ε（无因次），以及真空的介电常数 ε_0 有关。ε_0 是一个可测量的常数，等于 $8.85419\times10^{-12}C^2N^{-1}m^{-2}$。这种体系的优点是电变量以普通单位测量。如果选择静电体系，则库仑定律为

$$F=\frac{qq'}{\varepsilon r^2}$$

力 F（达因），通过介电常数 ε 和电荷之间的距离 r（厘米）与电荷（静电库仑）联系起来。用 $4\pi\varepsilon\varepsilon_0$ 代替 ε，静电体系的方程式可以转换为MKSA体系相应的关系式，反之亦然。界面结构的许多处理方法涉及静电单位。根据它们的结果中不存在 ε_0，以及不出现 4π 倍数就可认出。在一些处理方法中，$\varepsilon\varepsilon_0$ 常以一个称为介质的介电常数 ε 的单一量来表示。

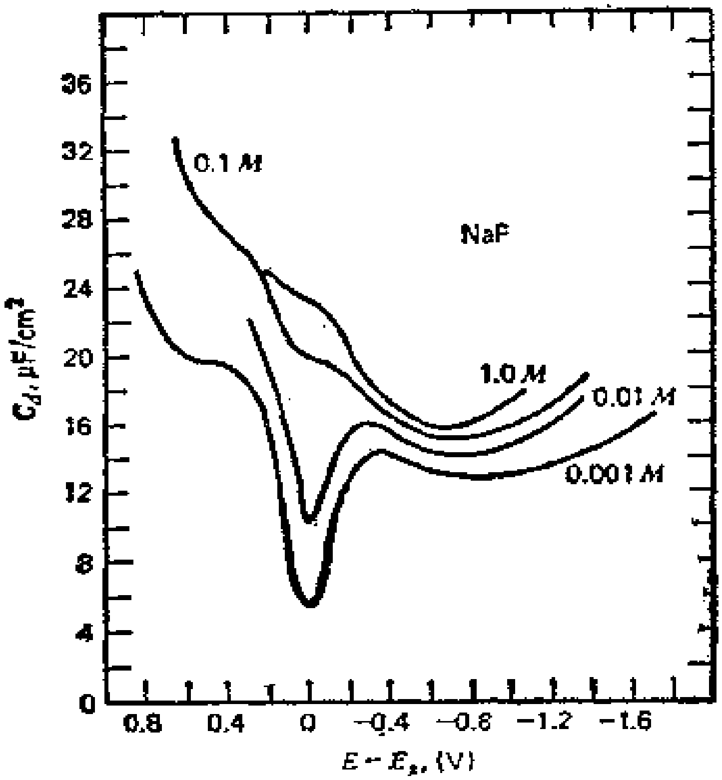


图 12.3.1 25℃下氟化钠溶液与汞接触的微分电容相对于电势的曲线。〔引自D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441(1947)。〕

为有相当厚度的溶液，并储存着与σ^M相抵消所需的过剩电荷。因为金属相的电荷根据其极性可能吸引或排斥溶液中的带电粒子的这一趋势，与由于热过程造成其杂乱化的趋势之间的相互作用，所以，必然会使厚度是有限的。

为此，这种模型有一个溶液中电荷的分散层，就象前面12.3节中描述的那样。过剩电荷的最高浓度应该是紧靠电极，此处静电力克服热过程的能力最大；距离越远，静电力越弱，浓度就逐渐减小。因此，在电容表达式（12.3.2）中，以电荷之间的平均距离来代替d。可以预料得到，平均距离取决于电势和电解液浓度。电极带电越多，分散层就要变得越紧密，并且C_d也应越高。当电解液浓度提高时，分散层也应同样地被压缩，结果使电容上升。可注意到这种定性的趋势实际上在图12.3.1的数据中已可看出。

古依和恰帕门独立地提出分散层的想法，并且用一种统计力学

方法加以描述[32~34]。这里我们概述一下这个问题。

现在让我们从这样的想法开始，即把溶液分割成平行于电极的若干薄层，其厚度为dx，如图12.3.2所示。所有这些薄层彼此处于热平衡。然而，任意物质 i 的离子在各个薄层并不具有相同的能量，因为静电电势 ϕ 在变化。薄层可以认为是等量衰减的能态；因此，在两个薄层中物质的浓度数的比值由波尔兹曼(Boltzmann)因子决定。如果我们把距离电极很远的薄层作为参考薄层，该层中每种离子均处于它的本体浓度n_i^0，于是，任意其它薄层中离子的总数为

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right) \tag{12.3.3}$$

式中 ϕ 相对于本体溶液测得。(12.3.3) 式中其它的量是电子的电荷 e，波尔兹曼常数 k，绝对温度T，以及（有正负号的）离子 i 的电子电荷z_i的数目。

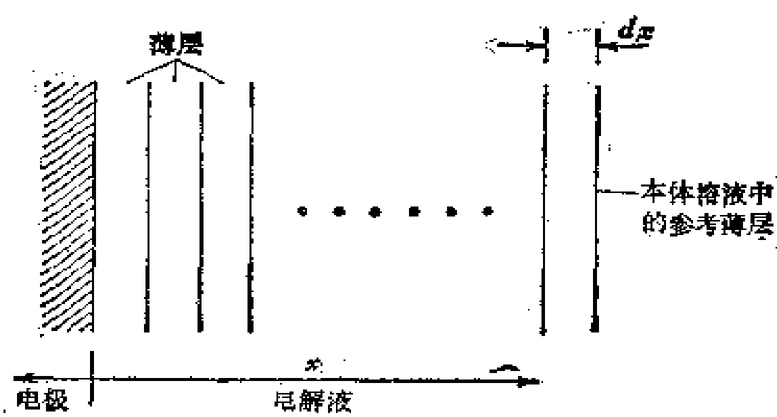


图 12.3.2 把电极表面附近的溶液看作一系列薄层的示意图

于是，在任意薄层中单位体积的总电荷是

$$\begin{aligned}\rho(x) &= \sum_i n_i z_i e \\ &= \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right)\end{aligned} \tag{12.3.4}$$

式中 i 是所有离子的种类数。从静电学我们知道，$\rho(x)$与距离 x 处

的电势的关联是根据泊松（Poisson）方程式[35]：

$$\rho(x) = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} \qquad (12.3.5)$$

因此，联立（12.3.4）和（12.3.5）式，可以得到描述我们这种体系的泊松-波尔兹曼（*Poisson-Boltzmann*）方程式：

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right) \qquad (12.3.6)$$

根据下式处理（12.3.6）式

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{2}\frac{d}{d\phi}\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 \qquad (12.3.7)$$

于是，

$$d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{2e}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right)d\phi \qquad (12.3.8)$$

积分得

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum_i n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right) + 常数 \qquad (12.3.9)$$

并根据公认的在距离电极很远的地方 $\phi=0$和$(d\phi/dx)=0$，常数就可计算出来。因此，

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum_i n_i^0\left[\exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right)-1\right] \qquad (12.3.10)$$

现在对只含对称型的电解质的体系的模型，进行专门论述是有益的❶。采用这种限定后，可以得到

$$\frac{d\phi}{dx} = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\phi}{2kT}\right) \qquad (12.3.11)$$

从方程式（12.3.10）到（12.3.11）变换的详细步骤留在习题12.2中。在方程式（12.3.11）中，n^0是每种离子在本体溶液中的浓度数，z 是离子的电荷数。

（a）分散层中电势的分布　方程式（12.3.11）可按如下方式

---

❶ 即电解质只有一种阳离子和一种阴离子，其阴、阳离子所带的电荷数均为 z。有时将对称的电解质如NaCl，HCl，$CaSO_4$称为"$z:z$型电解质"。

整理并积分：

$$\int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{\sinh(ze\phi/2kT)} = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2}\int_0^x dx \qquad (12.3.12)$$

式中ϕ_0是在$x=0$处相对于本体溶液的电势。换言之，ϕ_0是横跨分散层的电势降。结果为

$$\frac{2kT}{ze}\ln\left[\frac{\tanh(ze\phi/4kT)}{\tanh(ze\phi_0/4kT)}\right] = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2} x \qquad (12.3.13)$$

或

$$\frac{\tanh(ze\phi/4kT)}{\tanh(ze\phi_0/4kT)} = e^{-\kappa x} \qquad (12.3.14)$$

式中

$$\kappa = \left(\frac{2n^0z^2e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\right)^{1/2} \qquad (12.3.15\text{a})$$

在25℃下对于稀的水溶液（$\varepsilon=78.49$），此方程式可表示为

$$\kappa = (3.29\times10^7)zC^{*1/2} \qquad (12.3.15\text{b})$$

式中C^*是以mol/L表示的$z:z$电解质的本体浓度，κ为cm^{-1}。

方程式12.3.14概括地描述分散层中的电势分布，而图12.3.3是以ϕ_0的几种不同数值计算的电势分布。电势总是从表面不断地逐渐衰减。在较大的ϕ_0之下（高度荷电电极），因为分散层比较紧密，电势降是陡峭的。当ϕ_0变得较小时，衰减比较缓慢，并接近指数形式。

实际上，在ϕ_0小到某种极限时，则衰减严格遵守指数形式。如果ϕ_0足够低，即$(ze\phi_0/4kT)\lesssim0.5$，那么总是$\tanh(ze\phi/4kT)\cong ze\phi/4kT$，且

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \qquad (12.3.16)$$

在25℃下，$\phi_0\leq 50/z$mV时，这种关系是一个良好的近似关系。

应当注意，κ的倒数具有距离的因次，并且表征电势的空间衰变，它可以被作为分散层的一种特征厚度来看待。表12.3.1提供了

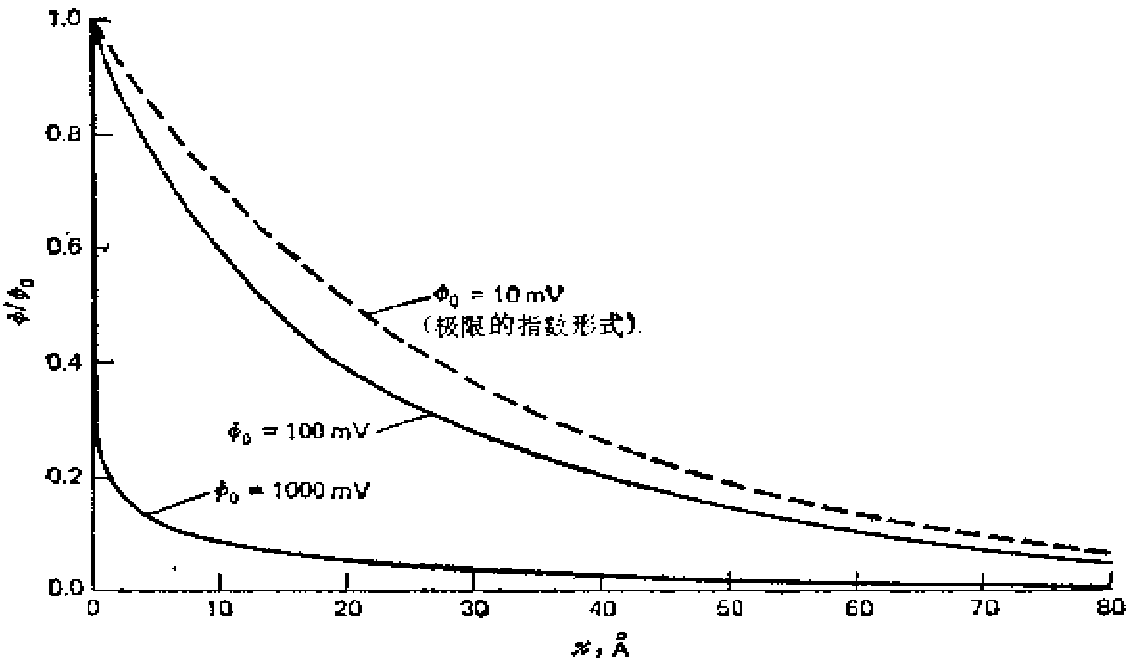


图 12.3.3 古依-恰帕门模型中分散层内的电势分布。计算是对10^{-2}M 1:1型电解质水溶液，25℃。$1/\kappa$=30.4Å，见方程式（12.3.14）到（12.3.16）

1:1型电解质的几种浓度下$1/\kappa$的值。这种分散层同遇到过的法拉第实验中典型扩散层的距离标度相比显然是非常薄的。当电解液浓度降低时，它就变得较厚。这一点我们在上面定性的讨论中已经提到过。

(b) σ^M和ϕ_0之间的关系 现在，在所研究的体系中我们设想

表 12.3.1 分散层的特征厚度①

$C^*(M)$②	$1/\kappa$ (Å)
1	3.0
10^{-1}	9.6
10^{-2}	30.4
10^{-3}	96.2
10^{-4}	304

① 25℃下在水中的1:1型电解质。
② $C^*=n^0/N_A$，N_A为阿弗加德罗数。

放置一种盒状的高斯（Gaussian）表面，如图12.3.4所示。盒子一端位于界面上，其边垂直于这一端，并且延伸至场强$d\phi/dx$基本上为零的足够远的溶液中。所以盒子中包括了靠近其末端的电极表面所对应的分散层中所有的电荷。

根据高斯定律（2.2.1节），该电量为

$$q=\varepsilon\varepsilon_0\oint_{\text{表面}}\mathscr{E}\cdot dS \tag{12.3.17}$$

因为场强$\mathscr{E}$除了界面这一端外，盒子表面上的所有点均为零〔此处，在每一点上场强的大小为$(d\phi/dx)_{x=0}$〕，故

$$q=\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=0}\int_{\substack{\text{end}\\\text{surface}}}dS \tag{12.3.18}$$

或

$$q=\varepsilon\varepsilon_0 A\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=0} \tag{12.3.19}$$

以（12.3.11）式代入并认为q/A为溶液相的电荷密度σ^s，我们得到

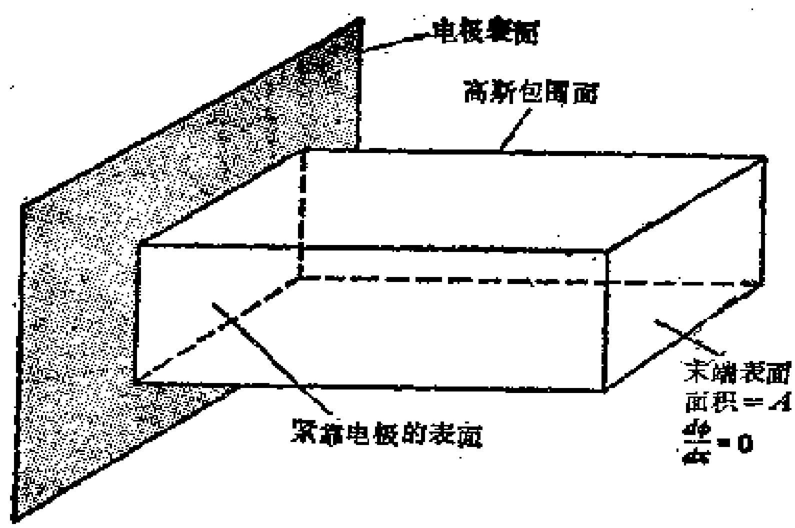


图 12.3.4　在对着电极的面积A的分散层内高斯盒子所包围的电荷

$$\sigma^M = -\sigma^S = (8kT\varepsilon\varepsilon_0 n^0)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (12.3.20\,a)$$

对于稀的水溶液，在25℃下可以求得常数并给出

$$\sigma^M = 11.7C^{*1/2}\sinh(19.5z\phi_0) \quad (12.3.20\,b)$$

式中C^*以mol/L表示，σ^M以$\mu C/cm^2$表示。应当注意，ϕ_0只与电极上的荷电状态有直接的关系。

(c) 微分电容 至此我们可以通过微分（12.3.20）式来预断微分电容：

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \left(\frac{2z^2e^2\varepsilon\varepsilon_0 n^0}{kT}\right)^{1/2}\cosh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (12.3.21\,a)$$

对于稀的水溶液，在25℃下，该方程式可以写为

$$C_d = 228zC^{*1/2}\cosh(19.5z\phi_0) \quad (12.3.21\,b)$$

式中C_d以$\mu F/cm^2$表示，本体电解液浓度C^*以mol/L表示。图

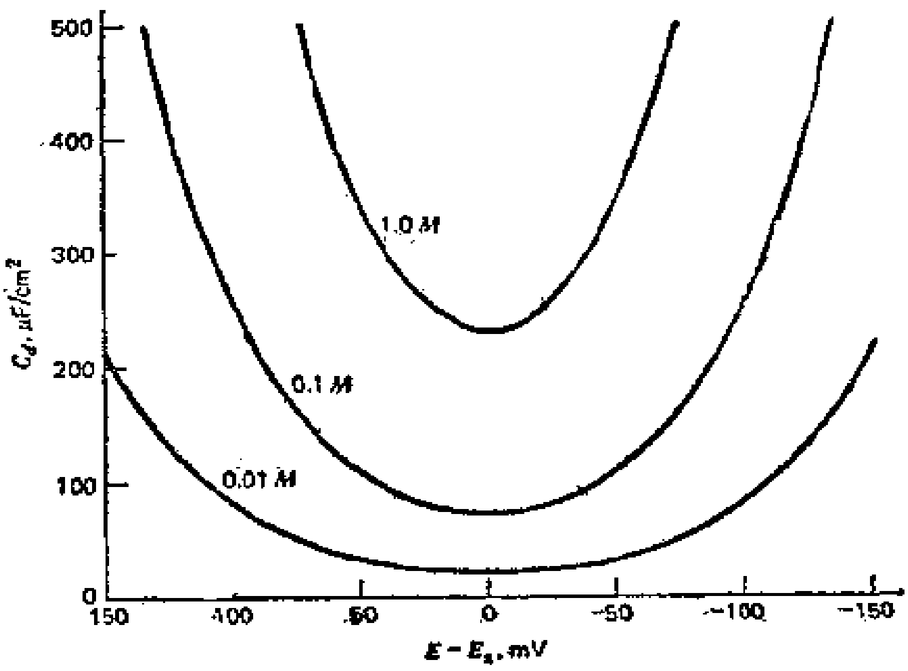


图 12.3.5 根据古依-恰帕门理论预测的微分电容。在25℃的水中，对于所标明的1:1型电解质的浓度按（12.3.21）式计算的值。注意电势标度是很有限的。在相对于E_z较远的电势下，预测的电容迅速增高

12.3.5是C_d按照（12.3.21）式的要求随电势变化的图形。在PZC处有一个最小点，而在其两边C_d急剧增高。

预测的V形电容函数与在低浓度的NaF中且电势距PZC不太远的时候观察到的行为很相象（见图12.3.1）。然而，在实际体系中，在较极端的电势下显示出一个电容的平阶，而在高的电解液浓度下，PZC处完全不出现凹谷。而且，实际的电容值通常比预测的值要低得多。古依-恰帕门理论的部分成功说明它有一些真实的要素，但是它的失败是很明显的，而且也存在很多缺欠之处。在下一节里我们将会看到，其缺点之一是与电解质离子的大小是有限的有关系。

12.3.3 斯特恩的修正[2~4,7~9,22,23]

在古依-恰帕门模型中，微分电容随ϕ_0无限升高的原因是由于离子在溶液相的位置不受限制，它们被视为可以任意接近表面的点电荷。所以，在高的极化情况下，金属和溶液相电荷层之间的有效距离将会不断地减小到零。

这种看法是不实际的。离子有一定的大小，并且它不可能靠近表面到小于它的半径。如果离子保持溶剂化，那么初级溶液壳的厚度必须加在离子的半径上。对于在电极表面上的溶液层来说，仍必须考虑为另外的增量，例如见图1.2.3。换句话说，我们可以将某x_2距离处的离子中心想象为靠的最近的平面。

在低的电解质浓度的体系中，这种限制作用对PZC附近的电势预测的电容影响较小，因为分散层的厚度与x_2相比要大得多。然而，在较大的极化作用下，或者电解液的浓度很高时，溶液中的电荷变得更加紧密地靠向x_2的平面，整个体系与海姆荷兹模型相象。于是，我们可以预期到相应水平的微分电容。x_2平面是一个重要的概念，称之为外海姆荷兹平面（OHP）。

由斯特恩[38]首先提出的这种界面的模型，把上一节的原则加以延伸就可以处理。泊松-波尔兹曼方程式（12.3.6）式及其解（12.3.10）和（12.3.11）式在$x \geq x_2$处仍然适用。于是在$z:z$型

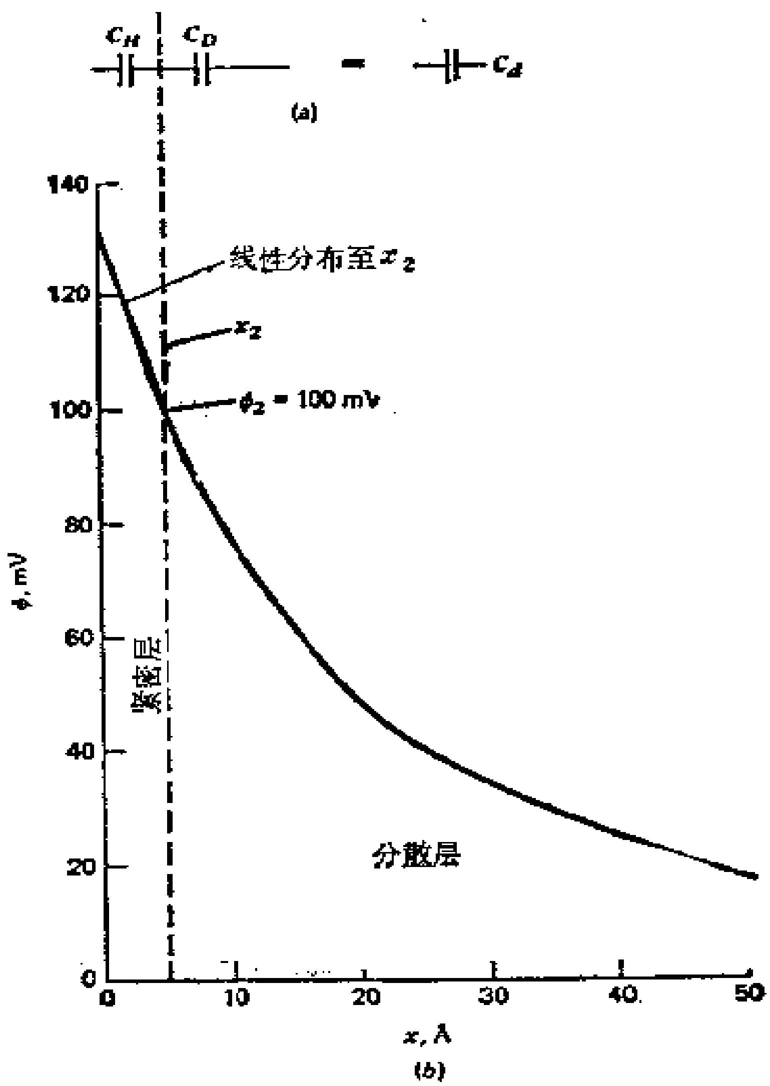
电解质的分散层中电势分布由下式给出

$$\int_{\phi_2}^{\phi}\frac{d\phi}{\sinh(ze\phi/2kT)}=-\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2}\int_{x_2}^{x}dx \tag{12.3.22}$$

或

$$\frac{\tanh(ze\phi/4kT)}{\tanh(ze\phi_2/4kT)}=e^{-\kappa(x-x_2)} \tag{12.3.23}$$

283



甲5

图 12.3.6 (a) 把海姆荷兹层和分散层电容作为串联网络的古依-恰帕门-斯特恩模型的微分电容图。(b) 按照古依-恰帕门-斯特恩理论的双层溶液一侧的电势分布。在25°下$10^{-2}M$ 1:1型电解质在水中根据（12.3.23）式计算

式中ϕ_2是在x_2处相对于本体溶液的电势，κ由（12.3.15）式确定。

依据（12.3.11）式，在x_2处的场强是：

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_2}{2kT}\right) \quad (12.3.24)$$

由于从电极表面到OHP之间的任意点上电荷密度均为零，所以从（12.3.5）式得知，这一区间内具有相同的场强，故紧密层的电势分布是线性的。图12.3.6 b 是这种情况的总结。由此我们见到，双层的总的电势降为

$$\phi_0=\phi_2 - \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} x_2 \quad (12.3.25)$$

此外还应注意，在溶液一侧的所有电荷都存在于分散层中，其数值与ϕ_2的关系正好符合上面我们所设想的高斯盒子的原则❶：

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = (8kT\varepsilon\varepsilon_0 n^0)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\phi_2}{2kT}\right) \quad (12.3.26)$$

为了求得微分电容，可用（12.3.25）式取代$\phi_2$❶：

$$\sigma^M = (8kT\varepsilon\varepsilon_0 n^0)^{1/2}\sinh\left[\frac{ze}{2kT}\left(\phi_0 - \frac{\sigma^M x_2}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)\right] \quad (12.3.27)$$

微分并加以整理（习题12.4）得

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \frac{(2\varepsilon\varepsilon_0 z^2e^2n^0/kT)^{1/2}\cosh(ze\phi_2/2kT)}{1+(x_2/\varepsilon\varepsilon_0)(2\varepsilon\varepsilon_0 z^2e^2n^0/kT)^{1/2}\cosh(ze\phi_2/2kT)} \quad (12.3.28)$$

以倒数来描述更为简单：

$$\frac{1}{C_d} = \frac{x_2}{\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{1}{(2\varepsilon\varepsilon_0 z^2e^2n^0/kT)^{1/2}\cosh(ze\phi_2/2kT)} \quad (12.3.29)$$

这个表达式表明，电容由可以以倒数形式互相分开的两部分组

---

❶ 25℃下水溶液常数的计算见（12.3.15b），（12.3.20b）和（12.3.21b）。

成，准确地说应是两个电容的串联。因此我们可以识别出(12.3.29)式中的两项是电容C_H和C_D的倒数，它们可以由图12.3.6 a 说明：

$$\frac{1}{C_d}=\frac{1}{C_H}+\frac{1}{C_D} \qquad (12.3.30)$$

把（12.3.29）式中的项同（12.3.2）和（12.3.21）式相比较，明显看出C_H相应于OHP上电荷的电容，而C_D是真正的分散层电荷的电容。

C_H的数值与电势无关，而C_D我们在上一节已经得知它是根据V形变化。总电容C_d表现出一种复杂的行为，这种行为由两个分电容中较小的电容所决定。在低的电解液浓度体系的PZC附近，我们可预见到C_D的V形函数特征。在较高浓度的电解液中，或者甚至在稀电解液中较高的极化情况下，C_D会变得如此之大，以致于对C_d没有什么贡献，我们只能看到恒定的电容C_H。图12.3.7是这种行为的示意图。

这种模型就是通常所说的古依-恰帕门-斯特恩（GCS）模型，它给出真实体系的许多行为特征的预断。但仍存在C_H并不真正与电势无关一类的脱节之处，图12.3.1就是一个明显的例证。这种情况

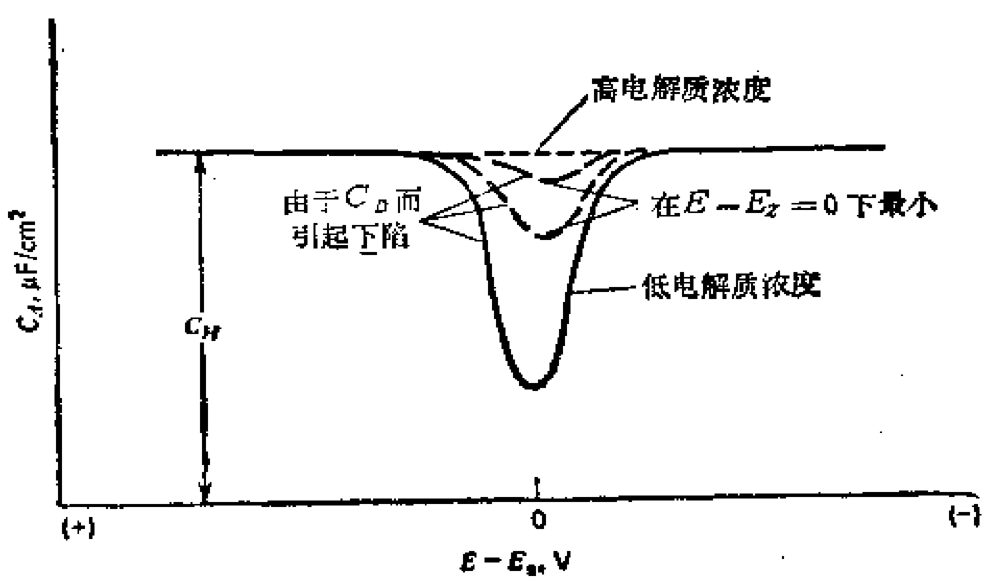


图 12.3.7　当电解液浓度改变时，C_d的预测行为的示意图（根据GCS理论）

必须通过对古依-恰帕门-斯特恩理论的改进来解决，如考虑到紧密层中电介质的结构，在强界面场中电介质的饱和（完全极化），在x_2处阴离子和阳离子过剩量的差异，以及其它类似的情况等等[2~4,7~9,14,22~25]。常常还必须考虑一些带电的或不带电的物质由于化学的相互作用吸附于电极表面的影响。这个问题是我们下面所要讨论的内容。

12.3.4 特性吸附[2~4,7~9,14,23~26,37]

在建立界面结构的模型中，迄今我们仅仅考虑了溶液相中生成电荷过剩的长程静电作用。除了离子电荷的数值和可能的离子半径之外，我们不必顾及它们的化学本性，也就是所说的非特性吸附❶。

然而，情况并非如此。让我们来讨论一下图12.2.2中的数据。可以见到在电势比PZC负时，表面张力的下降和我们所预料的一样，并且不论体系的组成如何，下降的情况都是相同的。这种结果是GCS理论所预断的。反之，电势比PZC正时，曲线彼此之间有明显差异。在电势正的范围内，体系的行为特别与组成有关。由于这种行为的差异发生在阴离子必定过剩的电势下，我们猜想，在汞上发生了阴离子的某种特性吸附。特性的相互作用应当有非常短程的本性；因此，我们推断特性吸附的物质象图1.2.3所描述的那样被紧紧地结合在电极表面上。距电极表面x_1处的中心的轨迹就是内海姆荷兹平面（IHP）。

要想检测和估量特性吸附，可用什么实验方法呢？大概最简易的方法是测定相对的表面过剩量。现在让我们回到图12.2.5，看一下它的几个特征。首先，在电势比PZC负的情况下，溴离子具有正的相对过剩，而比PZC正时，钾离子具有正的相对过剩。在PZC下发现两种物质均为正的过剩。这些特点之中没有一个是可以由静电模型诸如GCS的基础理论来解释的。

❶ 注意，从吸附一词通常的意义上说，非特性吸附的物质根本就不是真正的吸附，在这种情况中不存在短程相互作用。

特性吸附离子的鉴别，在关键的区域中是由 $z_i F\Gamma_{i(H_2O)}$对σ^M的斜率所揭示。下式总是正确的

$$\sigma^M = -[F\Gamma_{K^+(H_2O)} - F\Gamma_{Br^-(H_2O)}] \qquad (12.3.31)$$

通常，电极上电荷是由一种离子的过剩和另一种离子的缺乏来补偿，正如我们在图12.2.5的负的区域所看到的那样。如果电极变得更负，那么过剩电荷就由过剩的和缺乏的两者的增长来适应，因此，$F\Gamma_{K^+(H_2O)}$并不象σ^M那样快的增长。换句话说，在负的区域内$F\Gamma_{K^+(H_2O)}$对σ^M的斜率应当是一个不大于1的数。根据同样的道理，我们得到$-F\Gamma_{Br^-(H_2O)}$对σ^M的斜率在正的区域内也应当是小于或等于1。

图12.2.5的数据表明，在电势比PZC负得多时，体系在这方面的行为正常。然而，在正的区域内，溴化物超当量吸附。斜率$d(-F\Gamma_{Br^-(H_2O)})/d\sigma^M$的值超过1，因此，电极上电荷的变化由多余$Br^-$的当量电荷所补偿。这是表明在电势比PZC更正时，溴离子特性吸附的有力证据。在同一区域内，K^+也存在正的过剩可解释为溴离子的超当量吸附部分必须补偿。显然，导致特性吸附的力是足够强的，至少在负的区域经得起相反的库仑力场的作用，这可以从稍微负的σ^M区域内溴离子的正的过剩推断出来。

带电物质特性吸附的另一象征是叶辛-马尔科夫（*Esin-Markov*）效应，这种效应可由PZC随电解液浓度的改变而移动来说明[38]。表12.3.2给出了由格雷厄姆（Grahame）[2]搜集的数据。PZC移动的数值通常与电解质活度的对数呈线性关系，直线的斜率是$\sigma^M=0$条件下的叶辛-马尔科夫系数。在非零区而电极电荷密度恒定时也会得到同样的结果。因此叶辛-马尔科夫系数一般可以写成

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial E_{\pm}}{\partial \ln a_{salt}}\right)_{\sigma^M} = \left(\frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{salt}}\right)_{\sigma^M} \qquad (12.3.32)$$

非特性吸附没有提供电极电势对电解质浓度的依从性的机理，所以当不存在特性吸附时，叶辛-马尔科夫系数应该是零。

现在我们来讨论一个阴离子特性吸附的体系，其电极维持在PZC下。如果再多加入一些相同的电解质，则将有更多的阴离子被

表 12.3.2 不同电解质中的零电荷电势[①]

电解质	浓度，M	E，V（相对NCE）[②]
NaF	1.0	−0.472
	0.1	−0.472
	0.01	−0.480
	0.001	−0.482
NaCl	1.0	−0.556
	0.3	−0.524
	0.1	−0.505
KBr	1.0	−0.65
	0.1	−0.58
	0.01	−0.54
KI	1.0	−0.82
	0.1	−0.72
	0.01	−0.66
	0.001	−0.59

① 根据D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441(1947).
② NCE=当量甘汞电极。

特性吸附，因此，σ^S就变得不再是零，就必须受到补偿。因为电极比溶液更容易极化，所以在电极上被诱导出相反的电荷。为了恢复$\sigma^M=0$的条件，电势必须移至一个更负的数值。因而特性吸附阴离子的过剩电荷正好由分散层中相反的过剩电荷所补偿。因此，阴离子的特性吸附由在恒定电荷密度下电势的负移所指示，而特性的阳离子吸附是由电势的正移所指示。

从表12.3.2的数据我们看到氯离子、溴离子、碘离子都表现出特性吸附，而氟离子没有表现出特性吸附。现在我们弄清楚了为什么把氟化钠和氟化钾溶液同汞接触作为验证非特性吸附的GCS理论的标准体系。

显然，特性吸附也将引入一个电容组分，并且也能够通过C_d的研究测出。实际上，我们可以预料根据C_d的导数，即 $\partial C_d/\partial E$ 的分析，看出特性吸附的程度随电势变化应当是很显著的，分析界面结构的某些最普通的方法就是基于这些想法。由于它们的细节超出了

我们研究的范围，建议感兴趣的读者在文献中去探求它们。

离子的特性吸附在很大程度上可以改变界面区域的电势分布。图12.3.8是早年由格雷厄姆[2]提供的0.3M NaCl中汞界面的一组曲线，特别应当注意最正的电势下曲线的形状。这种电势分布可以通过后面12.7节讨论的机理影响电极的动力学。

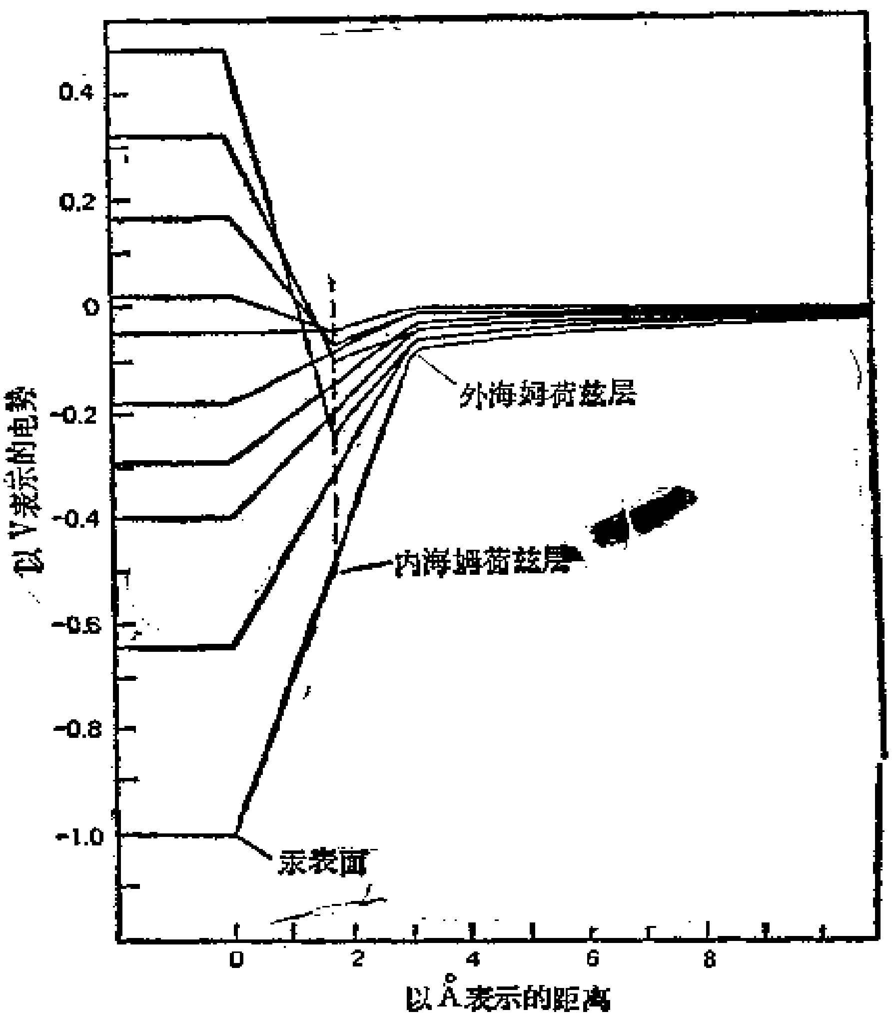


图 12.3.8 25℃下汞与0.3MNaCl水溶液接触时双层中的电势分布。电势是相对于NaF的PZC。〔引自D. C. Grahame, *Chem. Rev.*,41，441(1947).〕

中性分子作为被吸附物质也是大家所感兴趣的，因为它们影响或者参加法拉第过程[2~4,7~9,14,23~26,39]。它们是可以检测的，并且可以由上面已经概述过的方法加以研究。

中性分子吸附行为的一个有趣方面是从水溶液中的吸附往往只在电势较靠近PZC时效果最大。这种现象的一般解释是依据所公认的中性分子的吸附需要取代表面的水分子。当界面被强烈极化时，水被紧紧地结合在界面上，由弱偶极物质取代它们这在能量上是不利的。吸附只能在PZC附近发生，此时水可以很容易地被排除。在任一给定的情况下，这种理论的可用性显然取决于具体中性物质的电性能[26]。

12.4 特性吸附的程度和速率

前节我们已经讨论了吸附的两种形式：即长程静电力影响电极表面附近离子分布的非特性吸附，和被吸附物与电极材料之间强的相互作用在电极表面上形成一个层（部分的或完整的）的特性吸附。非特性吸附和特性吸附之间的差别，类似于离子存在于溶液中相反电荷离子的离子氛中〔例如按第拜-尤格尔（Debye-Hückel）理论模型〕和两种溶解物质之间键的形成（就象络合反应一样）的差别。

由于电活性物质的非特性吸附影响电极附近物质的浓度和电势的分布，所以它可以影响电化学响应。这种作用将在12.7节叙述。

特性吸附可以有几个作用。如果电活性物质被吸附，考虑到存在于电极表面的活性物质量在实验开始时就比本体浓度高，故已知的电化学方法的理论处理必须加以修正。此外，特性吸附可以影响反应的力能学，例如，吸附的O可以比溶解的O更难还原。在不同的电化学方法中特性吸附的影响要在12.5节中讨论。

非电活性物质的特性吸附还可能改变电化学响应，例如在电极表面上形成一层阻挡层。然而，吸附也可以提高物质的反应能力，例如，使不起反应的物质离解变为起反应的物质，如在铂电极上脂肪族碳氢化合物的吸附。在这种情况下，电极对于氧化还原反应就象是一种催化剂，这种现象通常称为电催化。这个课题将在12.6节中简要地加以论述。

12.4.1 特性吸附程度的测定

虽然在12.2节和12.3节中叙述的电毛细方法在测定吸附物质的相对表面过剩量时是非常有用的，但是这种方法主要适用于汞电极而往往不能用于固体电极。吸附的电活性物质的量的测定常常是依据将在12.5节中描述的法拉第响应。电极反应产物的吸附程度常常可以由类似的方法测定。非电化学方法也可以应用，例如在浸入一个大面积的电极并施加不同的电势之后，用分光光度法监控可吸附的溶解物浓度的变化，可以直接测得在吸附时脱离本体溶液的物质量[8,40]。放射性示踪法也可以用于测定吸附物质浓度的变化[41]。放射性测量还可以用于已从溶液中取出的电极，这要对仍浸湿电极的本体溶液加以适当校正[42]。这种直接测量的普遍问题是准确测量所需要的灵敏度及精确度。吸附物单层的量取决于被吸附分子的大小和它在电极表面上的取向。然而，对于低分子量的物质，该量通常是10^{-9}～10^{-10}mol/cm²。虽然这个数量是一个容易测得的电量（>10μC），可是因吸附而造成本体浓度的变化却是很小的（见习题12.8）。无论是电极浸在溶液中的光谱法（例如椭圆法和拉曼光谱），还是电极从溶液中取出以后的光谱法，直接研究电极表面的吸附层也是很有意义的。这些方法可能是非常有用的，因为它们可以提供有关吸附层结构的信息。在第十四章中对这些方法将简要地进行讨论。

12.4.2 吸附等温式

在给定温度下，在单位电极面积上物质 i 的吸附量Γ_i，在本体溶液中的活度a_i^b和体系的电状态 E 或q^M之间的关系由吸附等温式给出。它是根据在平衡时本体中的和被吸附的物质 i，其电化学势相等的条件得到的，即

$$\bar{\mu}_i^A = \bar{\mu}_i^b \qquad (12.4.1)$$

式中上标 A 和 b 分别表示吸附的 i 和本体的 i。因此

$$\bar{\mu}_i^{0,A} + RT\ln a_i^A = \bar{\mu}_i^{0,b} - RT\ln a_i^b \qquad (12.4.2)$$

式中$\bar{\mu}_i^0$是标准电化学势。标准吸附的自由能$\Delta\bar{G}^0$是电极电势的函数，它可定义为

$$\Delta\bar{G}^0=\bar{\mu}_i^{0,A}-\bar{\mu}_i^{0,b} \tag{12.4.3}$$

于是

$$a_i^A=a_i^b e^{-\Delta\bar{G}_i^0/RT}=\beta_i a_i^b \tag{12.4.4}$$

其中[4]

$$\beta_i=\exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_i^0}{RT}\right) \tag{12.4.5}$$

方程式12.4.4是以a_i^b和β_i的函数a_i^A表示的吸附等温式的一般形式。各种特殊的等温式起因于a_i^A和Γ_i之间关系的不同假设或不同模型，有一些已经提出过[4,8,39,42]。下面讨论一些常用的等温式：

朗格密尔（*Langmuir*）等温式包括以下几点假设：（a）电极表面的吸附物质之间无相互作用，（b）表面无非均一性，（c）在高的本体活度下，电极被吸附物饱和覆盖度是Γ_s(例如形成一个单层)。于是

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s-\Gamma_i}=\beta_i a_i^b \tag{12.4.6}$$

等温式有时写成表面的覆盖分数$\theta=\Gamma_i/\Gamma_s$，这种形式的朗格密尔等温式是

$$\frac{\theta}{1-\theta}=\beta_i a_i^b \tag{12.4.7}$$

朗格密尔等温式可以把活度系数包含在β项中用溶液中物质i的浓度来描述，这就得到

$$\Gamma_i=\frac{\Gamma_s\beta_i C_i}{1+\beta_i C_i} \tag{12.4.8}$$

如果i和j两种物质竞争吸附，那么相应的朗格密尔等温式为

$$\Gamma_i=\frac{\Gamma_{i,s}\beta_i C_i}{1+\beta_i C_i+\beta_j C_j} \tag{12.4.9}$$

$$\Gamma_j = \frac{\Gamma_{j,s}\beta_j C_j}{1+\beta_i C_i+\beta_j C_j} \qquad (12.4.10)$$

式中$\Gamma_{i,s}$和$\Gamma_{j,s}$分别表示 i 和 j 的饱和覆盖度。这些方程式可以从假设θ_i和θ_j是独立覆盖度，且每种物质的吸附速度正比于自由面积$1-\theta_i-\theta_j$和溶液的浓度C_i及C_j的动力学模型导出。假设各自的吸附速度正比于θ_i和θ_j。

吸附物质之间的相互作用因吸附能成为表面覆盖度的函数而使问题复杂化。包含这种可能性的等温式是乔姆金（*Temkin*）对数等温式：

$$\Gamma_i = \frac{RT}{2g}\ln(\beta_i a_i^b) \quad (0.2<\theta<0.8) \qquad (12.4.11)$$

及弗鲁姆金（*Frumkin*）等温式：

$$\beta_i a_i^b = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s-\Gamma_i}\exp\frac{2g\Gamma_i}{RT} \qquad (12.4.12\text{a})$$

参数 g 具有 (J/mol)/(mol/cm²)的因次，它表示提高覆盖度时物质 i 的吸附能改变的方式。若 g 为正，表面上两 i 物质之间是相互吸引的；若 g 为负，则两 i 物质之间是相互排斥的。值得注意的是，当 $g\to 0$时，弗鲁姆金等温式趋近于朗格缪尔等温式。这种等温式也可以写成下面的形式（β 项中包含活度系数）

$$\beta_i C_i = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(g'\theta) \qquad (12.4.12\text{b})$$

式中$g'=2g\Gamma_s/RT$。g'的范围一般为$2\leq g'\leq -2$；g'也可以是电势的函数[39]。

12.4.3 吸附的速度

物质 i 从溶液到生成的新鲜电极表面上（例如DME的新鲜汞滴上）的吸附所遵从的一般行为与电极反应相似。如果在表面上吸附的速度快，则在电极表面上就可建立平衡，在一给定的时间吸附物质的量$\Gamma_i(t)$与电极表面上吸附物的浓度$C_i(0,t)$通过一定的等温式相关联。吸附层增长到它的平衡值Γ_i的速度由物质传递到电极表

面的速度控制。此问题在扩散和对流作为物质传递的方式（扩散层近似）中，并假设为线性等温式时进行过处理[43]。当 $1\gg\beta C_i$时，12.4.8等温式可被线性化为（见习题12.9）

$$\Gamma_i=\Gamma_s\beta_iC_i=b_iC_i \tag{12.4.13}$$

式中$b_i=\beta_i\Gamma_s$。该方程式变为问题的边界条件，即

$$\Gamma_i(t)=b_iC_i(0,t) \tag{12.4.14}$$

另一些方程式是 i 的菲克方程式及条件$C_i(x,0)=C_i^*$和 $\lim\limits_{x\to\infty}C_i(x,t)=C_i^*$。而且在时间 t，吸附物质的量与电极表面上 i 的流量有如下关系：

$$\Gamma_i(t)=\int_0^t D_i\left[\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}dt \tag{12.4.15}$$

对于静止的平板电极（半无限线性扩散），这个问题的解是[43]：

$$\frac{C_i(x,t)}{C_i^*}=1-\exp\left(\frac{x}{b_i}+\frac{D_it}{b_i^2}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_it)^{1/2}}+\frac{(D_it)^{1/2}}{b_i}\right] \tag{12.4.16}$$

$$\frac{\Gamma_i(t)}{\Gamma_i}=1-\exp\left(\frac{D_it}{b_i^2}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{(D_it)^{1/2}}{b_i}\right] \tag{12.4.17}$$

此函数关系绘于图12.4.1中。

应当注意，在线性化等温式的条件下，$\Gamma_i(t)/\Gamma_i$与C_i^*无关。这

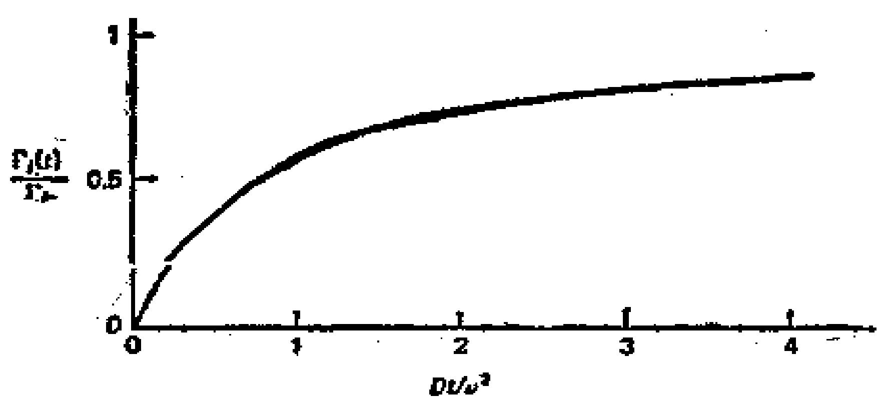


图 12.4.1 在线性等温式的条件下，扩散控制的吸附达到平衡覆盖度Γ_i的速度；见(12.4.17)式。$b_i=\beta\Gamma_i$

样处理的后果是，对于D_i和b_i的真实值来说，达到平衡覆盖度需要很长的时间〔即$\Gamma_i(t)/\Gamma_i \cong 1$；见习题12.10〕。显然，在DME上，在通常的汞滴滴下的时间内，或者在静止电极上从不发生吸附的初始电势下以中等速度扫描时，吸附平衡是不可能达到的。

当然，线性等温式的假设，只是在一个有限的浓度范围内才是正确的。完整的吸附等温式的应用，可能需要问题的数值解；定性的来看，这样处理的结果与线性等温式的结果是一致的[44,45]（见图12.4.2）。然而，达到平衡的速度显然与本体浓度C_i^*有关。

当然，吸附速度可以用搅拌溶液来提高。对于线性的等温式，在搅拌溶液时[43]，

$$\frac{\Gamma_i(t)}{\Gamma_i} = 1 - \exp\left(\frac{-m_i t}{b_i}\right) \qquad (12.4.18)$$

式中$m_i = D_i/\delta_i$是物质传递系数。关于物质传递控制的动力学的其

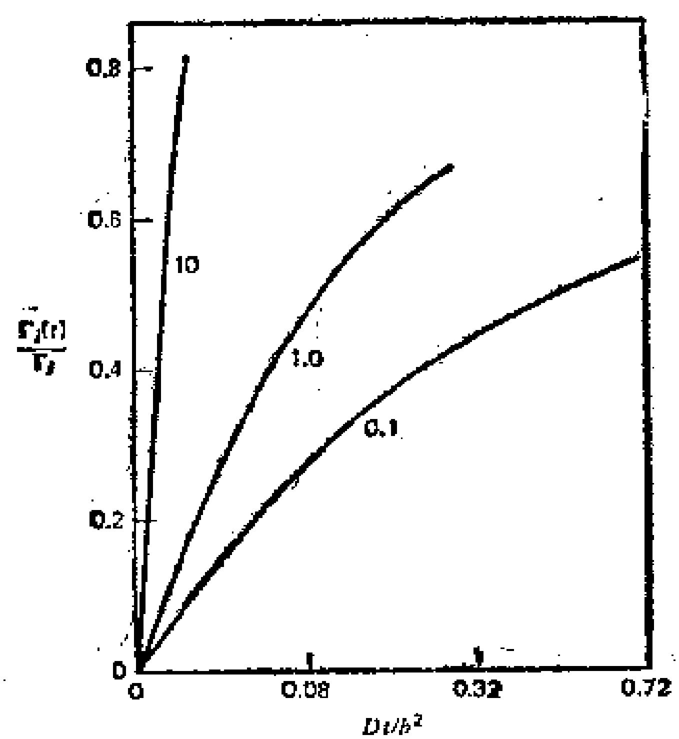


图 12.4.2 在朗格密尔等温式条件下，扩散控制的吸附达到平衡覆盖度Γ_i的速度。bC^*/Γ_s的各值标在曲线上。
〔引自W. H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.*, 65, 473(1961).〕

它处理方法已有评述[23]。

当电极上的吸附速度由吸附过程本身控制时，也曾用乔姆金对数等温式和乔姆金动力学的假设处理过[4,39,16]。虽然对吸附速度的测定已做过尝试，然而这种方法的结果并没有被广泛的采用[47]。德拉海[39]断定吸附的固有速度是快速的，至少对于溶液中汞上的吸附来说是如此，所以总的速度往往是由物质传递所控制。

12.5 电活性物质的吸附对电化学响应的影响

12.5.1 原　　理

O或R的吸附对电极反应$O+ne\longrightarrow R$的电化学响应（例如$i-E$伏安曲线）可能会产生非常显著的影响。这种问题的处理比那些仅仅包含溶解的物质要复杂得多，因为我们必须选择一个吸附等温式，这种吸附等温式引入了一些附加的参数，而且通常是一些非线性方程式。此外，处理方法必须包括以下假设：（a）电化学实验开始之前已达到吸附平衡的程度（即新鲜电极表面形成之后多么长时间实验才开始），（b）电子传递到吸附物质的相对速度可以与传递到溶解物质的相比较。这些作用使伏安法数据的计算复杂化，并且使所要探求的机理及其它信息的确定更加困难。因此，吸附在电化学实验中常被认为是一种麻烦的事情，当有可能时可以采用改变溶剂或改变浓度的方法加以回避。然而，对于快速的电荷传递来说（如在电催化中），物质的吸附往往是一种必要条件，并且在许多有实际意义的过程中（例如O_2的还原，脂肪烃的氧化或蛋白质的还原），吸附是非常重要的。这里我们将讨论其基本原理和一些重要的情况。

控制伏安法的方程式（例如，假定开始只存在物质O）包括以前运用过的相同的物质传递方程式〔诸如（5.42)式〕和初始条件（5.4.3）式及边界条件（5.4.4）式。然而，电极表面上的流量条件是不同的，因为净反应涉及扩散来的O，以及电极上吸附的O的电解，且产物R既有扩散走的，也有继续吸附在电极上的。于是，

普遍的流量方程式为

$$D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = -\left[D_R\left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t}\right] = \frac{i}{nFA} \tag{12.5.1}$$

式中$\Gamma_O(t)$和$\Gamma_R(t)$是在时间 t 吸附的O和R的量（mol/cm²）。Γ 项的引入就需要建立把Γ与 C 关联的附加方程式；最常用的是朗格密尔（或线性化的朗格密尔）等温式，例如见(12.4.9)和(12.4.10)式：

$$\Gamma_O(t) = \frac{\beta_O \Gamma_{O,s} C_O(0,t)}{1+\beta_O C_O(0,t)+\beta_R C_R(0,t)} \tag{12.5.2}$$

$$\Gamma_R(t) = \frac{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0,t)}{1+\beta_O C_O(0,t)+\beta_R C_R(0,t)} \tag{12.5.3}$$

尚需提供初始条件，例如，

$$(t=0) \quad \Gamma_O = \Gamma_O^* \quad \Gamma_R = 0 \tag{12.5.4}$$

其它一些方程式要适合给定的电化学方法，还要加上电子传递的速度，再设法求其解。

12.5.2 循环伏安法：只有吸附的O和R的电活性-能斯特反应

让我们研究只有吸附的O是电活性的情况[48-50]。这可以是扫描速度很大以至于在电极表面上没有明显的O的扩散发生的情况〔即 $D_O(\partial C_O(0,t)/\partial x)_{x=0} \ll \partial \Gamma_O(t)/\partial t$〕。换句话说，吸附O的波能够将电势移至溶解O还原波之前很多。这种行为的条件将在下面给出。还有一些情况，就是吸附是很强的，甚至在溶液浓度小到溶解O贡献的电流可忽略不计时，O的吸附层都可能形成。还要假定在波的电势范围内，Γ与E无关。在这些条件下，(12.5.1) 式变为

$$-\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} \tag{12.5.5}$$

该方程式与 (12.5.4) 式一起给出

$$\Gamma_O(t)+\Gamma_R(t)=\Gamma_O^* \tag{12.5.6}$$

从（12.5.2）和（12.5.3）式，

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)}=\frac{\beta_O\Gamma_{O,s}C_O(0,t)}{\beta_R\Gamma_{R,s}C_R(0,t)}=\frac{b_OC_O(0,t)}{b_RC_R(0,t)} \tag{12.5.7}$$

其中$b_O=\beta_O\Gamma_{O,s}$，$b_R=\beta_R\Gamma_{R,s}$。如果反应是能斯特的，那么

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}=\exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E^{0'})\right] \tag{12.5.8}$$

于是，（12.5.7）式成为

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)}=\left(\frac{b_O}{b_R}\right)\exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E^{0'})\right] \tag{12.5.9}$$

从（12.5.5），（12.5.6）和（12.5.9）式，以及

$$\frac{i}{nFA}=\frac{-\partial\Gamma_O(t)}{\partial t}=\left[\frac{\partial\Gamma_O(t)}{\partial E}\right]v \tag{12.5.10}$$

和$E=E_i-vt$，得到 $i-E$ 曲线的方程式：

$$i=\frac{n^2F^2}{RT}\quad\frac{vA\Gamma_O^*(b_O/b_R)\exp[(nF/RT)(E-E^{0'})]}{\{1+(b_O/b_R)\exp[(nF/RT)(E-E^{0'})]\}^2} \tag{12.5.11}$$

应注意该方程式和在薄层电解池中导出的（10.7.16）式之间的相似性。这种相似性是很容易理解的，因为在这两种情况下，试样在没有物质传递限制下实现全部转化。在薄层电解池中，有VC_O^*mol的O在电势扫描过程中被电解，相当于电极表面上$A\Gamma_O^*$mol的O。因此 $i-E$ 曲线（图12.5.1）具有和图10.7.3相同的形状。其峰电流为

$$i_p=\frac{n^2F^2}{4RT}vA\Gamma_O^* \tag{12.5.12}$$

而峰电势为

$$E_p=E^{0'}-\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{b_O}{b_R}\right) \tag{12.5.13}$$

值得注意的是，峰电流，甚至波上所有点的电流都与 v 成正比，而不是扩散物质的能斯特波中所见到的那种 $v^{1/2}$ 关系。i 与 v 之间的

正比性与纯电容电流所观察的一样〔见(6.2.25)式〕，而且这一事实导致了以假电容对吸附做某种处理[8,13]。校正了某些残余电流后的还原峰下的面积，表示与O的吸附层还原有关的电量，即$nFA\Gamma_O^*$。扫描反向时，阳极波是横跨电势轴的阴极波的镜象。在朗格密尔等温式的条件下，对于理想的能斯特反应，$E_{pa}=E_{pc}$，并且无论是阴极或者阳极峰的一半高度下的总宽度由下式给出

$$\Delta E_{p,1/2}=3.53\frac{RT}{nF}=\frac{90.6}{n}\text{mV}(25℃) \qquad (12.5.14)$$

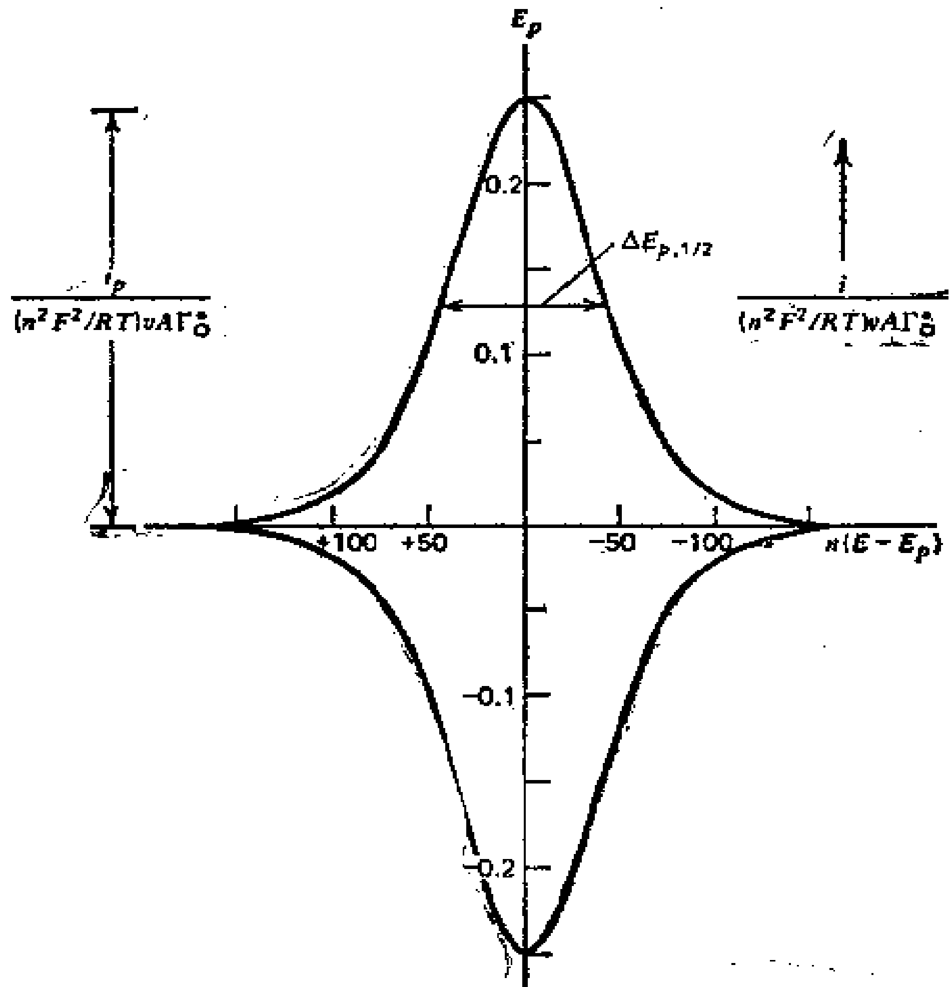


图 12.5.1 吸附的O还原及扫描反向时循环伏安法的电流-电势曲线；见（12.5.11）式。电流以标准化的形式给出，而电势轴表示25℃下的值

E_p相对于$E^{0'}$的位置取决于O和R吸附的相对强度。如果$b_O = b_R$，则$E_p = E^{0'}$。如果O被较强烈地吸附($b_O > b_R$)时，波向电势负的方向移动，并超过扩散物质发生可逆波的位置。因此，这种波称为后波。如果R被强吸附 ($b_R > b_O$)时，波发生在比$E^{0'}$更正的电势下，这种波称为前波。实验研究中对这种情况所观察到的波形与适用于反应物的实际的等温式有关，而它也可能因非理想性而畸变（即$a_i \neq C_i$）。这就需要在 $i-E$ 曲线的表达式中附加上活度系数[26,51]（图12.5.2）。

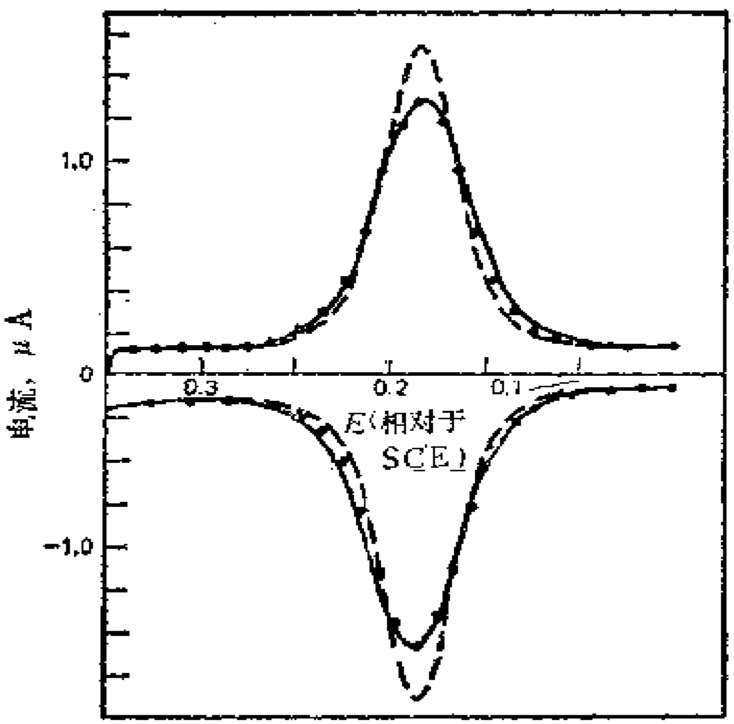


图 12.5.2 在热解石墨电极上，9,10-菲醌不可逆吸附的还原和再氧化时的实验及理论的循环伏安图谱，$\Gamma_O = 1.9 \times 10^{-10}$ mol/cm²，$v = 50$mV/sec，在1M $HClO_4$中。(——)实验的伏安图谱；(------)根据(12.5.11)式计算的理论的伏安图谱；(•)包含非理想参数的计算。[引自F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 49, 1589(1977).]

12.5.3 循环伏安法：只有吸附O的电活性-不可逆反应

当吸附的O以完全不可逆反应被还原时（49,50），朗格密尔—

能斯特边界条件（12.5.9）式由一个类似于溶解的反应物中用过的动力学方程式代替〔例如(6.3.1)式〕：

$$\frac{i}{nFA}=k_f\Gamma_O(t) \qquad (12.5.15)$$

必须注意，对于吸附的反应物，k_f的单位是$\sec^{-1}$，不过它仍可以由（3.2.9）式的形式给出，而在电势扫描实验中〔见(6.3.4)式〕：

$$k_f=k_{fi}e^{at} \qquad (12.5.16)$$

式中$k_{fi}=k^0\exp[-\alpha n_a f(E_i-E^{0'})]$，$a=\alpha n_a fv$。由（12.5.10）同（12.5.15）和（12.5.16）式联立，得

$$\frac{d\Gamma_O(t)}{dt}=-k_{fi}e^{at}\Gamma_O(t) \qquad (12.5.17)$$

上式可由初始条件$t=0$时，$\Gamma_O(t)=\Gamma_O^*$解出，并可得到$\Gamma_O(t)$和$i-E$曲线的表达式：

$$\Gamma_O(t)=\Gamma_O^*\exp\left(\frac{k_f}{a}\right) \qquad (12.5.18)$$

和

$$i=nFAk_f\Gamma_O^*\exp\left[\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\left(\frac{k_f}{v}\right)\right] \qquad (12.5.19)$$

应当注意，这些方程式是在通常假设扫描在足够正的电势下开始，以便$k_{fi}\to 0$(因此$e^{k_{fi}}\to 1$)的条件下而得到的。取代k_f就可得到电势与i的关系式。还应注意这些方程式和薄层情况下的方程式(10.7.22）和（10.7.23）之间的相似性。$i-E$曲线的形状(图12.5.3 a）与v和k^0无关，并严格遵循其参数经适当的、小的修改的图10.7.4和10.7.5所表示的形状。峰值由下式给出

$$i_p=\frac{n\alpha n_a F^2 Av\Gamma_O^*}{2.718RT} \qquad (12.5.20)$$

$$E_p=E^{0'}+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\quad\frac{k^0}{v}\right) \qquad (12.5.21)$$

$$\Delta E_{p,1/2}=2.44\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)=\frac{62.5}{\alpha n_a}\text{mV}(25℃) \qquad (12.5.22)$$

i_p 又一次与 v 成正比，但是波要偏离可逆值，并且对称的抛物线形状发生了畸变。这种波形的实例示于图12.5.3 b 。

对准可逆反应普遍情况的处理，遵循上述方法，但是，必须考虑逆反应〔即应用(3.2.8)式〕及O和R的吸附等温式。这种情况，以

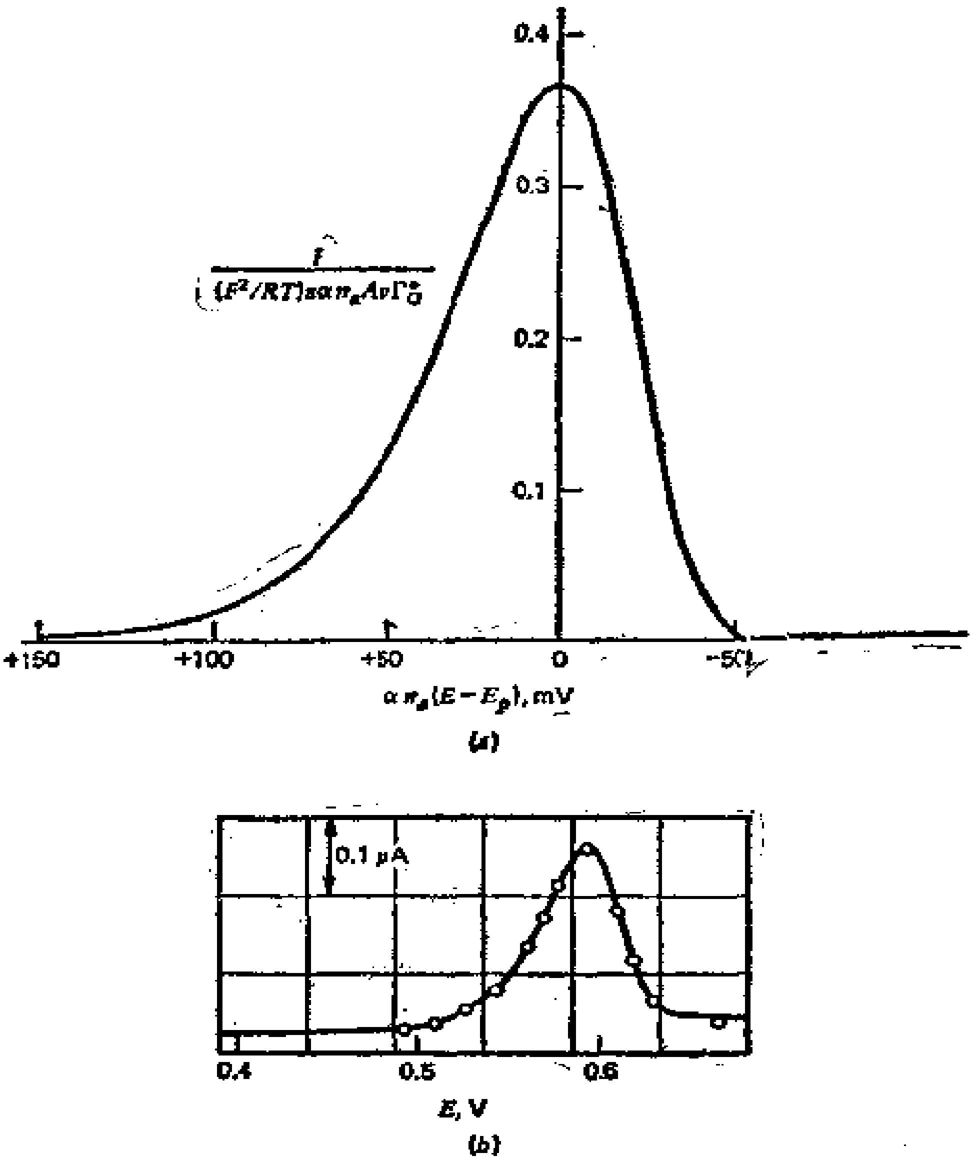


图 12.5.3 吸附的O不可逆还原体系的实验的及理论的线性扫描伏安图谱。（a）理论曲线；见(12.5.19)式，（b）5μM反式-4,4'-联氮苯-1,2-乙烯在0.05M H_2SO_4水溶液中，在滴汞电极（A=0.017cm²）上还原的实验曲线，v=0.1V/sec。〔引自E. Laviron, *J. Electroanal.Chem.*, 52, 355(1974).〕

及同电荷传递反应相耦联的各种耦联化学反应的情况，已在文献(49,50,52,53及其中的参考文献)中做过全面的讨论。对完全限制在电极表面上的电活性物质的处理也是有意义的，这关系到在表面由共价键结合，涂复或不可逆电活性分子的吸附而改性（所谓表面改性电极）的电极；该领域的代表性文章可以推荐[54~66]。

12.5.4 循环伏安法：溶解的和吸附的物质均为电活性物质

当溶解的和吸附的物质二者都为电活性时，理论的处理除涉及吸附等温式和其它一般的扩散方程式外，还涉及全流量方程式(12.5.1)式的应用，其初始条件和边界条件如第六章所述。由于必须采用涉及物质传递的偏微分方程，故数学处理是比较复杂的。这里我们仅仅研究或者O(反应物)或者R(产物)被吸附，而不是两者都被吸附时的能斯特电荷传递反应的情况[67]。

(a) 产物R强吸附 在此情况下，$\beta_O\to 0$而β_R相当大(即$\beta_R C^*\geq 100$)。开始$C_O=C_O^*$，$C_R=0$，$\Gamma_R^*=0$。所要解的方程式是O和R的扩散方程式，总流量方程式（12.5.1），吸附等温式（12.5.3），由于电极反应假定为能斯特的，还要有方程式（12.5.8）。假设在所有时间内均维持吸附平衡，问题的解通常遵从6.2节所描述的形式[67]。在沃普沙尔（Wopschall）和谢恩的处理方法中，还考虑到β_R随电势变化的可能性，即

$$\beta_R=\beta_R^0\exp\left[\left(\frac{\sigma_R nF}{RT}\right)(E-E_{1/2})\right] \qquad (12.5.23)$$

式中σ_R表示$\Delta\overline{G}_i^0$随电势变化的一个函数；$\sigma_R=0$意味着β_R与E无关。

方程的数值解的结果可总结如下。所显示出的与12.5.2节所叙述的同样形状的前波（或前峰）及共同的性能（图12.5.4），表明溶解的O还原形成吸附的R层。由于R的吸附自由能使O还原为吸附的R比还原为溶液中的R要来得容易，故波发生在比扩散控制波更正的电势下，然后才是溶解的O还原为溶解的R。尽管这种波形很象吸附不存在时所观察到的波形，可是在O还原为吸附的R时，

在扩散波的脚部会受到物质O贫乏的干扰。β_R越大，则前峰越先于扩散峰（图12.5.5）。因为前峰的峰电流$(i_p)_{ads}$随v提高，而扩散波的峰电流$(i_p)_{diff}$随$v^{1/2}$变化，所以$(i_p)_{ads}/(i_p)_{diff}$随v的提高而提高（图12.5.6）。同理，在给定的C_O^*下，$(i_p)_{ads}/(i_p)_{diff}$随Γ_R的提高而提高。然而，$(i_p)_{ads}/(i_p)_{diff}$随C_O^*的提高而减小（图12.5.7）。在很低的浓度下（假设仍有大量的R被吸附），只观察到前峰。当C_O^*增高时，由于Γ_R提高，所以前峰增高。可是，当Γ_R接近$\Gamma_{R,s}$时，$(i_p)_{ads}$实际上达到极限值，于是相对于吸附峰来说扩散峰提高了。在一半高度时前峰的宽度$\Delta E_{p,1/2}$是σ_R的函数，并且当$\sigma_R F/RT$从0提高到0.4

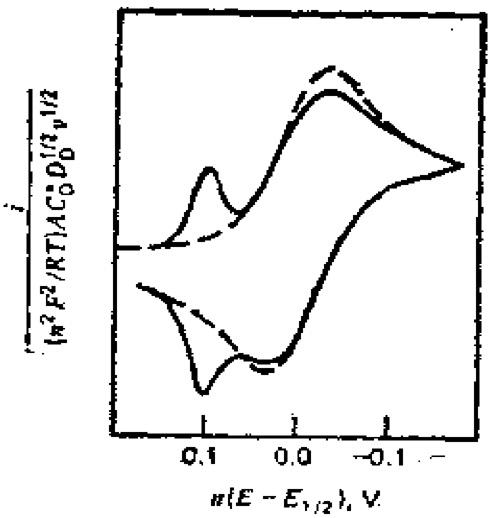


图 12.5.4 产物被强吸附显示出前峰时还原的循环伏安图谱；（------）不存在吸附的行为。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).〕

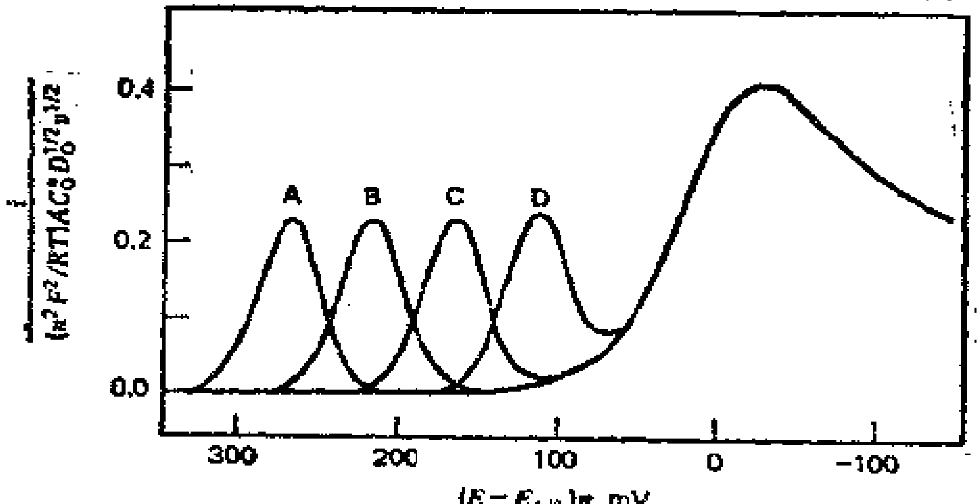


图 12.5.5 产物被强吸附时，还原的线性扫描伏安图谱的变化。以$C_O^*(\pi D_O)^{1/2}/4\Gamma_{R,s}(nFv/RT)^{1/2}=1$，$\sigma_R F/RT=0.05\text{mV}^{-1}$计算，并且曲线A的$4\Gamma_{R,s}\beta_R^0(nFv/RT)^{1/2}(\pi D_R)^{1/2}$的值为$2.5\times10^6$，曲线B为$2.5\times10^5$；曲线C为$2.5\times10^4$；曲线D为$2.5\times10^3$。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).〕

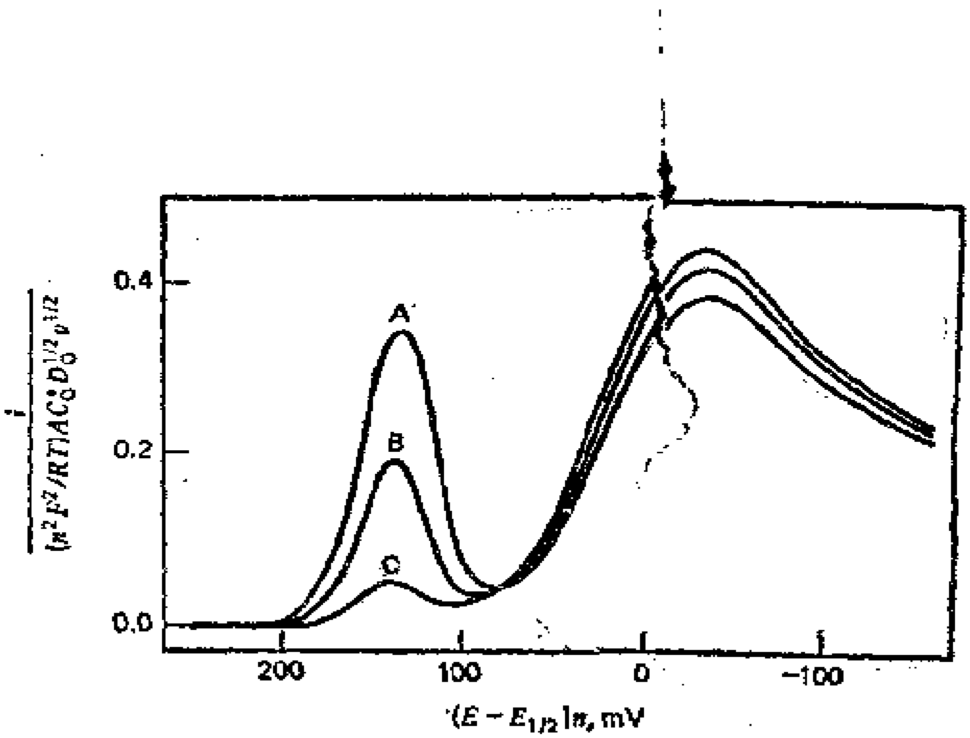


图 12.5.6　扫描速度和$\Gamma_{R,s}$的变化对产物强吸附的线性扫描伏安图谱的影响。以$\sigma_R F/RT=0.05\text{mV}^{-1}$，$\beta_R^0 C_O^*(D_O/D_R)^{1/2}=2.5\times10^5$计算，并且曲线A的$\Gamma_{R,s}v^{1/2}[4(nF/RT)^{1/2}/C_O^*(\pi D_O)^{1/2}]$的值为1.6；曲线B为0.8；曲线C为0.2。除$v$之外所有参数均不变，相对扫描速度为64:16:1。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem*., 39, 1514(1967).〕

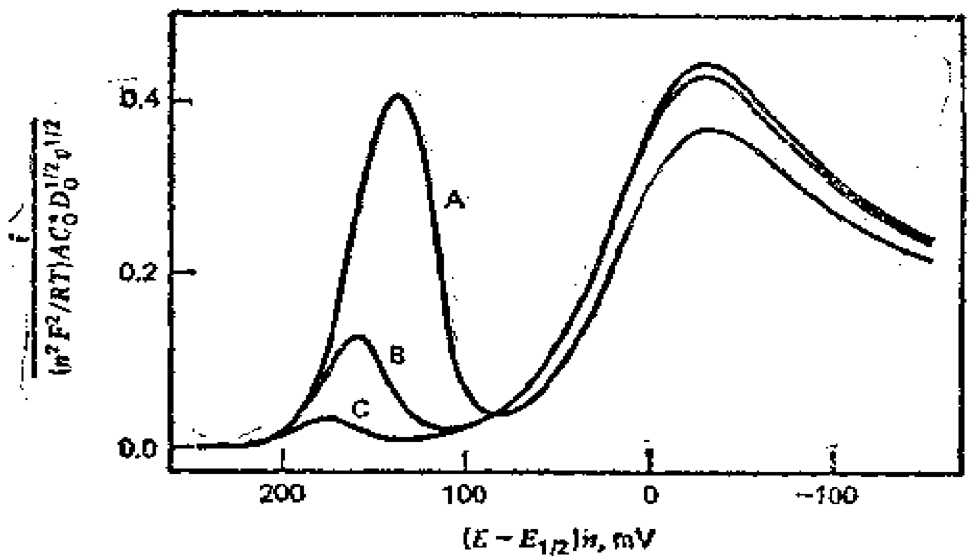


图 12.5.7　C_O^*的变化对产物强吸附的线性扫描伏安图谱的影响。以$\sigma_R F/RT=0.05\text{mV}^{-1}$，$4\Gamma_{R,s}\beta_R^0 v^{1/2}(nF/RT)^{1/2}/(\pi D_R)^{1/2}=1.0\times10^6$计算，并且曲线A的$C_O^*(\pi D_O)^{1/2}/4\Gamma_{R,s}v^{1/2}(nF/RT)^{1/2}$的值为0.5；曲线B为2.0；曲线C为8.0。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem*., 39, 1514(1967).〕

mV⁻¹ 时，$\Delta E_{p,1/2}$从 90.6/n 变化到 7.5/n。关于推导的细节，结果，以及数据的处理方法，参见文献(67)。有关吸附作用的一般论述参见文献(68)。

(b) 反应物（O）强吸附（$\beta_R \to 0$，$\beta_O C_O^* \geq 100$） 在 O 受扩散控制还原为溶液中的R的峰之后，O的吸附导致的后波（或后峰）是吸附O的还原（图12.5.8）。这种后波是由于吸附的O还原比溶解的O还原具有较高的稳定性所致。一般的处理方法及结果与（a）中的论述类似。正向扫描的扩散波并没有因O的吸附而受到干扰，因为曾假设已达到了吸附平衡，并且在扫描开始之前在所有的 x 上 $C_O(x, t) = C_O^*$。溶解的O的还原，大概通过 O 的吸附膜，或者在自由表面上发生。在正向和反向扫描时，后波具有典型的抛物线形状以及在（a）中和12.5.2节中所描述的吸附波的特性。反向的扩散波只稍稍受到一些干扰。

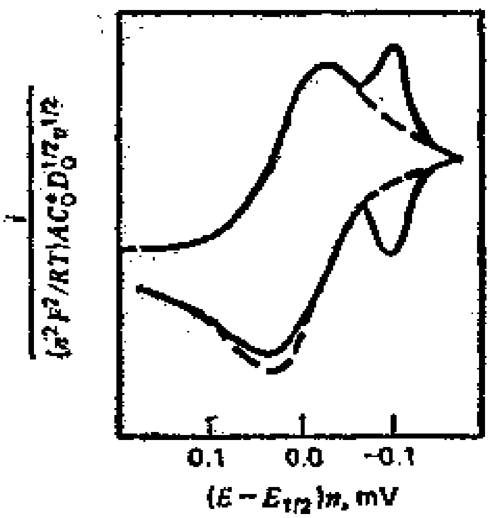


图 12.5.8 当反应物强吸附时出现后峰的还原循环伏安图谱；(----) 不存在吸附时的行为。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514 (1967).〕

(c) 反应物（O）弱吸附（$\beta_R \to 0$，$\beta_O C_O^* \leq 2$） 在弱吸附的情况下，吸附的O和溶解的O的还原能量差别是很小的，观察不到单独的后波（图12.5.9）。由于吸附的和扩散的O两者均对电流有所贡献，故其净效果是阴极峰比没有吸附存在时高度增加。反向的阳极电流也有所增加，但增加的不大，因为在反向扫描时电极附近R的量比较大。和在强吸附的情况下一样，提高扫描速度时，吸附O的相对贡献也要提高（图12.5.10）。在很高的 v 的范围内，i_p 接近于同 v 成正比，而在很低 v 的范围内，$i_p \sim v^{1/2}$（见习题 12.13)。同样，比值 i_{pa}/i_{pc}是 v 的函数，并且其比值小于不存在吸附时的数值 1（图12.5.11)。正如强吸附一样，在O的高本体浓度下，吸附作用的相对

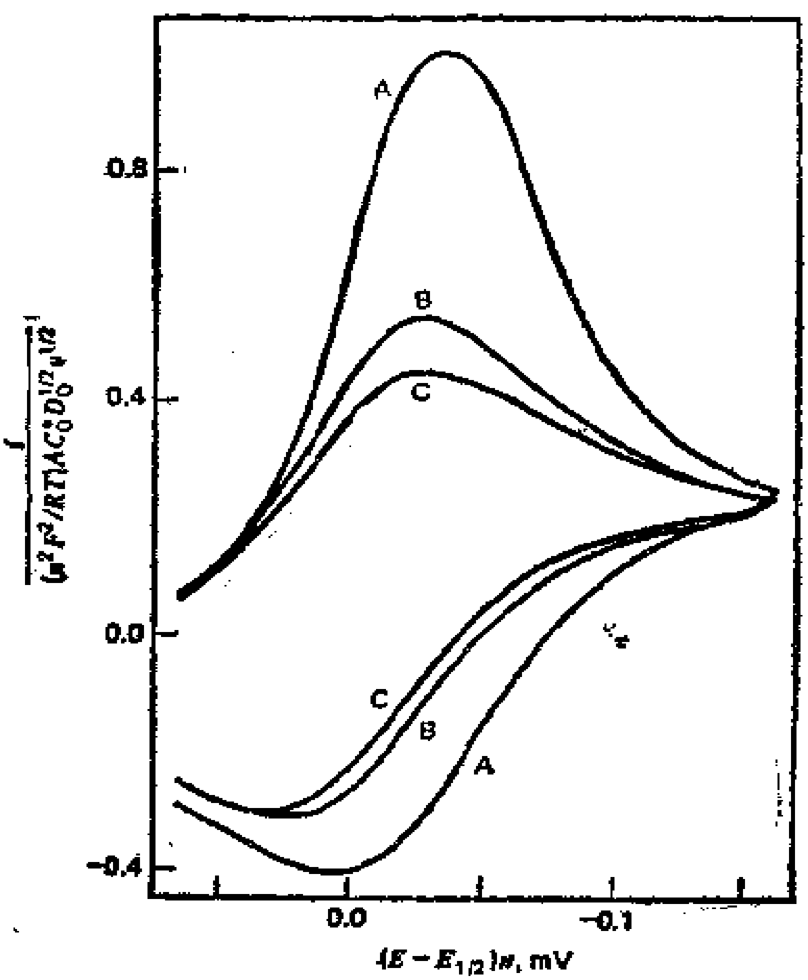


图 12.5.9 反应物弱吸附时扫描速度对循环伏安图谱的影响。以$\beta_O C_O^* = 0.01$计算，并且为曲线A的$v^{1/2}[4\Gamma_{O,s}\beta_O(nF/RT)^{1/2}/(\pi D_O)^{1/2}]$的值为5.0；曲线B为1.0；曲线C为0.1。(曲线C对应于完全无干扰反应)。相对扫描速度为2500:100:1。[引自 R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).]

贡献要降低。

(d) 产物（R）弱吸附 （$\beta_O = 0$，$\beta_R C_O^* \leq 2$） 当R被弱吸附时，正向扫描的阴极电流仅稍受干扰，而反向的阳极电流要增高(图12.5.12)。虽然阴极峰电流只受到很小的影响，但是波随v的提高向电势正的方向移动，说明由于吸附，在电极表面附近溶解的R下降了。当R参加后续反应时（例如E_rC_i，见11.3.3节），可观察到与E_{pc}正移类似的效应。在此情况下，i_{pa}/i_{pc}大于1，并且随v的降低

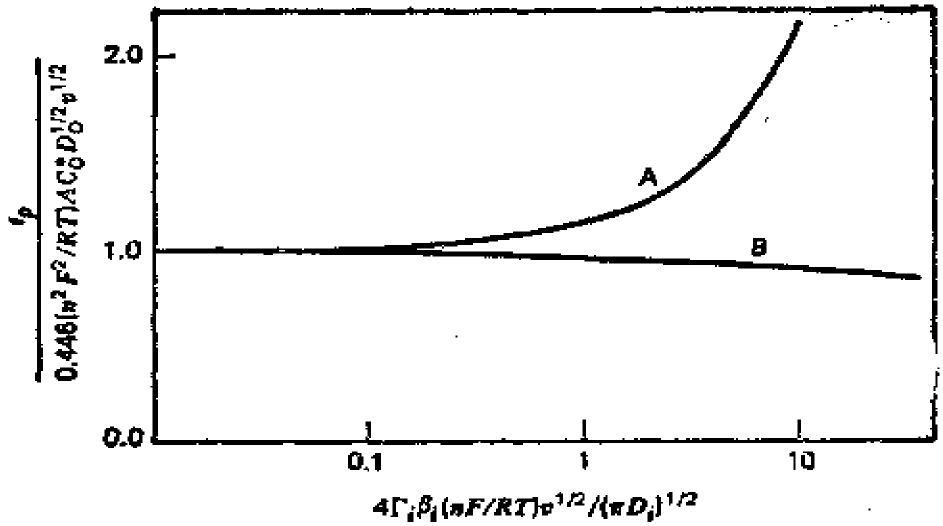


图 12.5.10 反应物(A)或产物(B)被弱吸附时，其线性扫描伏安图谱的峰电流随扫描速度的变化。曲线A：$\Gamma_1=\Gamma_{O,s}$，$\beta_O C_O^*=1$。曲线B：$\Gamma_1=\Gamma_{R,s}$，$\beta_R C_O^*=1$。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).〕

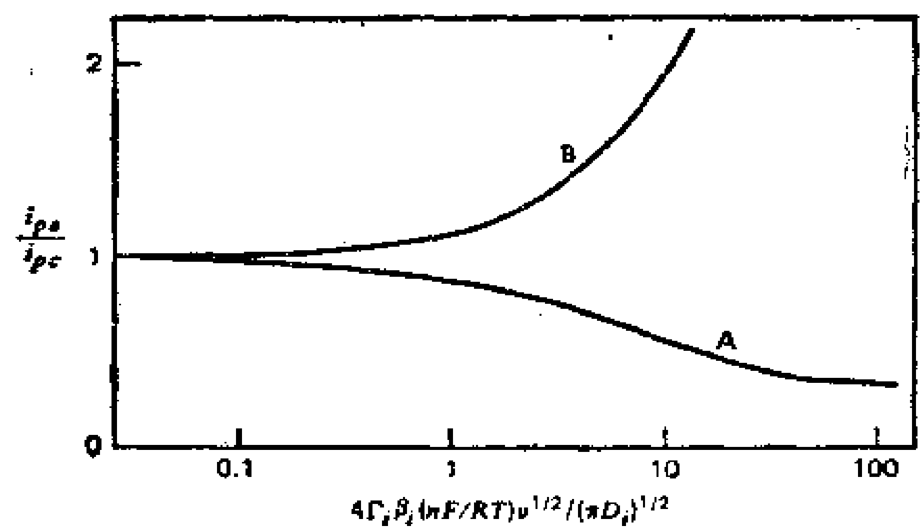


图 12.5.11 反应物（A）或产物（B）被弱吸附时，其循环伏安图谱的峰电流比值随扫描速度的变化。曲线A：$\Gamma_i=\Gamma_{O,s}$，$\beta_O C_O^*=1$；曲线B：$\Gamma_i=\Gamma_{R,s}$，$\beta_R C_O^*=1$。反向电势$=E_{1/2}-(180/n)$mV。〔引自R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).〕

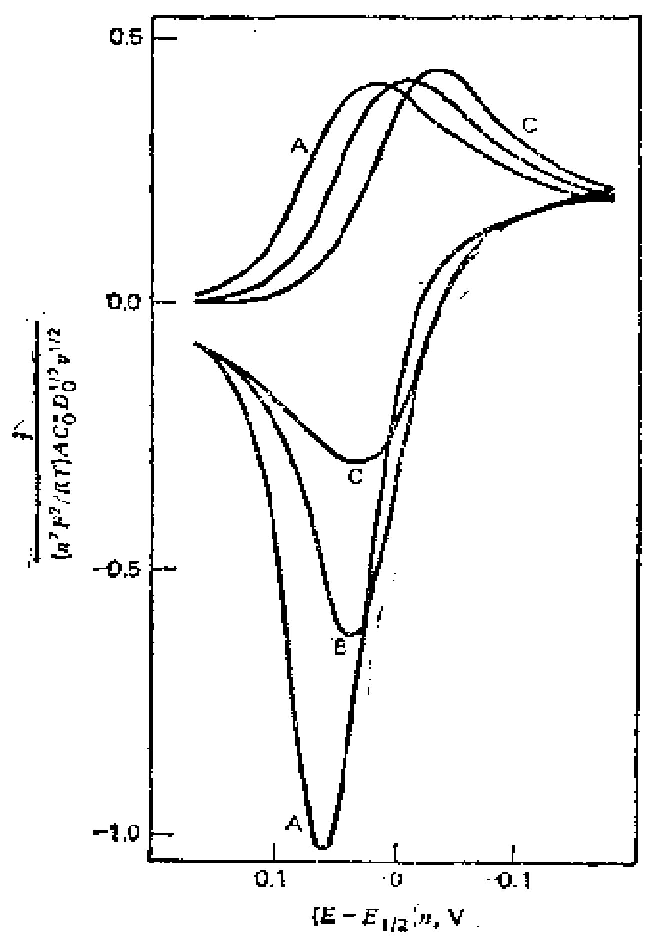


图 12.5.12　产物被弱吸附时，扫描速度对初始还原的循环伏安图谱的影响。以 $\beta_R C_O^* = 0.01$ 计算，并且曲线 A 的 $v^{1/2}$ $[4\Gamma_{R,s}\beta_R(nF/RT)^{1/2}/(\pi D_R)^{1/2}]$ 为 20；曲线B为5；曲线C为0.1。（曲线C对应于完全无干扰的反应）。应当注意，相对扫描速度为 4×10^4:2500:1。[引自 R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514(1967).]

而减小。

（e）数字模拟——不可逆电荷传递反应　包含吸附的和溶解的反应物及产物的循环伏安法，其更普遍的处理方法曾用数字模拟技术研究过[59]。这种方法允许采用更普通的弗鲁姆金等温式，以及考虑有溶解的或吸附的物质参加的电荷传递反应的速度限制。表示吸附的反应物之间相互作用的影响或不可逆性的影响的几种典型模型示于图 12.5.13。费尔德伯格（Feldberg）[69] 曾指出，当 $k^0_{diff}/(\pi D_O v F/RT)^{1/2} + k^0_{ads}\Gamma_{O,s}\beta_O^{1-\alpha}\beta_R^{\alpha}/(\pi D_O v F/RT)^{1/2} \lesssim \beta_O C_O^*$ 时，不可逆性开始表现出来。式中的一些 k^0 适用于扩散的和吸附的物质。吸附对 E_rC_i 反应历程的循环伏安的研究有影响[70]。

12.5.5　直流极谱中的吸附

虽然在 DME 上吸附的处理方法一般可采用静止电极的线性扫描伏安法的处理，但是由于汞滴随时间的增长，以及新鲜表面的不断暴露而变得复杂化。在这种情况下，反应物和产物的物质传递速度（见12.4.3节），以及吸

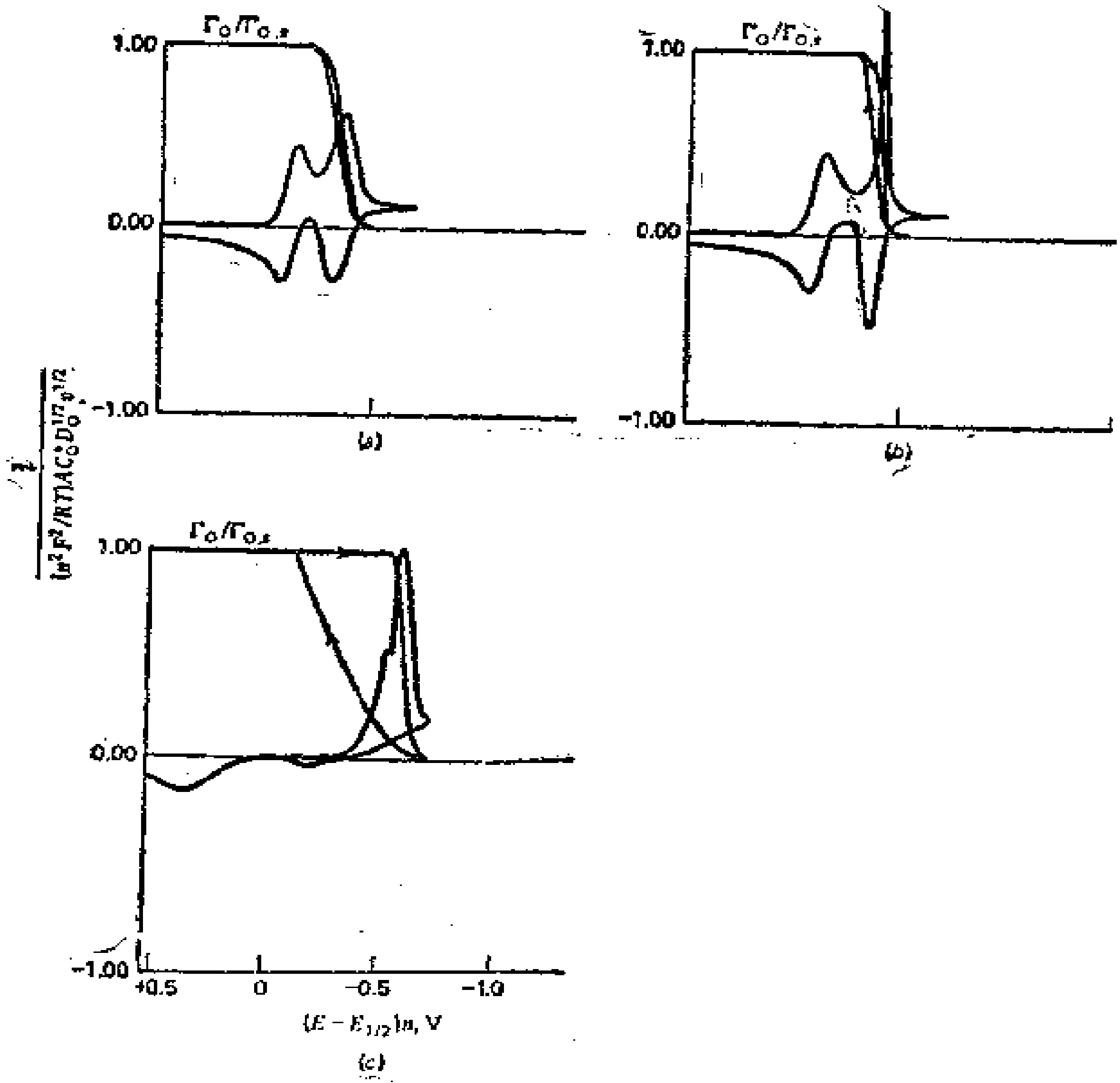


图 12.5.13 反应物被强吸附时，初始还原的模拟的循环伏安图谱。$\beta=10^4$。(*a*)能斯特反应，朗格密尔等温式。(*b*) 能斯特体系，弗鲁姆金等温式，$2g\Gamma_{O,s}/RT=-1.5$。(*c*) 不可逆反应，$k^0_{\mathrm{fit}}/(\pi D_O vF/RT)^{1/2}=1$，$\alpha=0.5$，弗鲁姆金情况，$2g\Gamma_{O,s}/RT=0.6$。图中附加的曲线表示在扫描时作为$E$的函数的$\Gamma_O/\Gamma_{O,s}$的变化。〔引自S. W. Feldberg in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2. "Electrochemistry," J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, Chapter 7.〕

附的速度都可以影响吸附波的高度。尽管在伏安法中吸附的最初解释，以及前波和后波的解释，是以伏契克的经典研究为根据[72,73]，但是直流极谱不可能是研究吸附所选择的方法。这里我们只作简要的讨论，详细的处理方法可见于文献（50,68,74）。

让我们仅讨论产物R被强吸附的情况（即前波的情况）。汞滴滴下之后，具有新鲜表面的新汞滴出现。若电势在前波的范围内，则O还原为吸附的R。吸附的R的量由下式给出〔见(5.3.3)〕

$$\text{R的摩尔数}=A(t)\Gamma_R(t)=(8.5\times10^{-3})m^{2/3}t^{2/3}\Gamma_R(t) \tag{12.5.24}$$

如果还原的速度是扩散控制，那么

$$\text{R的摩尔数}=\frac{1}{nF}\int_0^t i_d dt \tag{12.5.25}$$

以瞬时的极谱电流（5.3.6）式代替i_d，积分并同（12.5.24）式联立，得[75]

$$(8.5\times10^{-3})m^{2/3}t^{2/3}\Gamma_R(t)=(6.3\times10^{-3})D_O^{1/2}C_O^*m^{2/3}t^{7/6} \tag{12.5.26}$$

$$\Gamma_R(t)=0.74D_O^{1/2}C_O^*t^{1/2} \tag{12.5.27}$$

因此，在给定的浓度下，达到饱和覆盖度$\Gamma_{R,s}$所需的时间t_m(假设吸附本身是快速的）为

$$t_m=\frac{1.83\Gamma_{R,s}^2}{C_O^{*2}D_O} \tag{12.5.28}$$

当滴落时间t_{max}小于t_m时，扩散限制了前波的高度，前波由依可维奇方程（5.3.6）式所决定（图12.5.14 a）。当$t_{max}>t_m$时，表面变为饱和状态，电流达到与C_O^*和t_{max}无关的极限值i_a，在电极表面上仍有过剩的O。从下面的表达式可得i_a值

$$i_a=\frac{nFd[A(t)\Gamma_{R,s}]}{dt} \tag{12.5.29}$$

$$i_a=(5.47\times10^2)nm^{2/3}\Gamma_{R,s}t^{-1/3} \tag{12.5.30}$$

（i_a以A；m以mg/sec；t以sec；$\Gamma_{R,s}$以mol/cm²为单位）。应该注意，（12.5.30）式的形式同充电电流方程式5.3.25的形式是相同

的，我们再一次看到吸附与电容之间的相似性。当电势扫描至主波范围时，电极表面上过剩的O被还原，出现扩散波（图12.5.14 *a*）。波的总电流仍由依可维奇方程式决定，这是因为所有到达电极表面的O均被还原为吸附的R或者溶解的R。还应当注意，由于电流对时间的关系在$t<t_m$和$t>t_m$时不同，所以在吸附前波的电势之内，$i-t$曲线可以具有独特的形状（$t_{max}>t_m$）。电流一直增加至$t\simeq t_m$，然后以$t^{-1/3}$的关系下降。对于能斯特反应，前波和主波二者都具有通常的可逆形状[50]。还应指出，从m和t对校正后的汞柱高度h_{corr}间的依赖关系来看〔即$m\sim h_{corr}$和$t\sim h_{corr}^{-1}$（见5.3.4节）〕，i_a正比于h_{corr}，相当于i_a有$h^{1/2}$的关系。

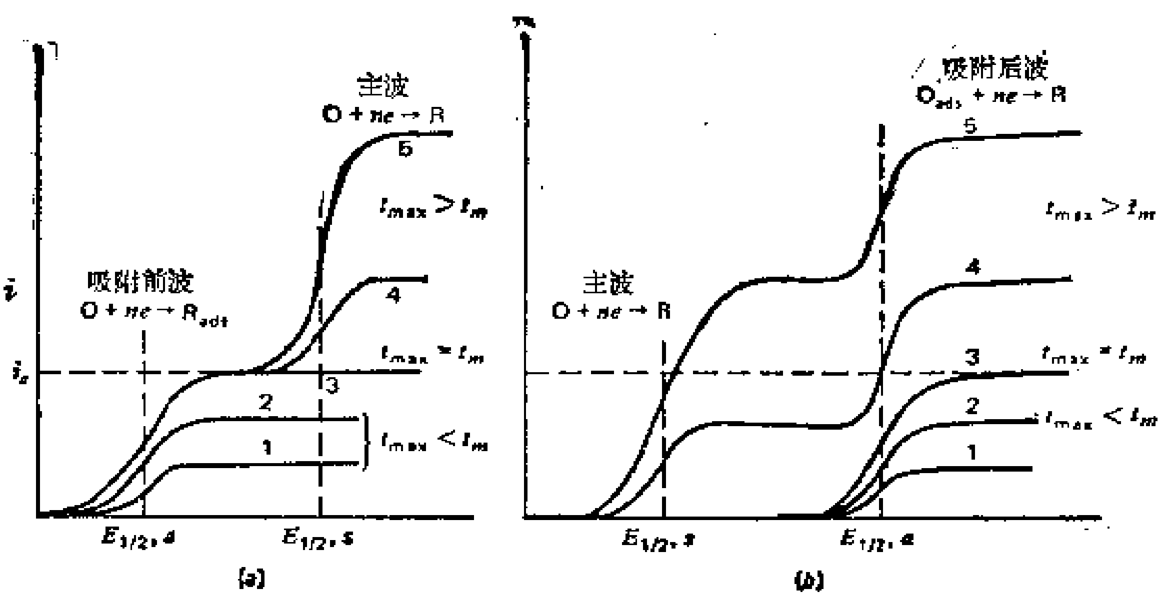


图 12.5.14　表示前波（a）和后波（b）的极谱的电流-电势曲线。曲线1，2：$t_{max}<t_m$，只观察到吸附波。曲线3：$t_{max}=t_m$，电流达到i_a。曲线4，5：$t_{max}>t_m$，吸附波的高度维持在i_a，主波要增高。这种行为通常在t_{max}不变时提高C_O^*的情况下可观察到。$t_m=1.83\Gamma_{R,s}^{\frac{3}{2}}/C_O^{*2}D_O$；$t_{max}$＝滴落下的时间

类似的处理方法适用于有O吸附的情况下后波出现时的极谱行为（图12.5.14 *b*）。

12.5.6 计时电量法

原则上当后波与主波能很好分开时，可以由线性扫描伏安图谱上积分后波下的面积，测定吸附反应物的量Γ_O。实际上这是很困难的，因为很难扣除主波基线和校正对双层的充电。尽管在很高的扫描速度下，仍可能确定Γ_O，但在波之间的分离相当小时，就会使结果变得更加不确切。在5.9节论述过的电势阶跃计时电量法，提供了一种测定Γ_O的方法，这种方法与溶解的O和吸附的O还原的相对状况，及反应的动力学无关[76~78]。

我们来研究只有O被吸附的情况。电势从单位面积上吸附O的量为Γ_O时的E_i（Γ_O可以是E_i的函数），阶跃至足够负的电势，即电极表面上所有的O都被还原，$C_O(0,t)\simeq 0$。如（5.9.2）式所示，时间t时的总电量为

$$Q_f(t\leq\tau)=2nFAC_O^*\left(\frac{D_Ot}{\pi}\right)^{1/2}+nFA\Gamma_O+Q_{dl} \quad (12.5.31)$$

方程式右边的项分别代表溶解的O，吸附的O和双层充电所贡献的电量。如图5.9.1所示，Q_f对t作图，得截距Q_f^0

$$Q_f^0=nFA\Gamma_O+Q_{dl} \quad (12.5.32)$$

Γ_O的测定，需要独立地确定Q_{dl}。在O不存在时，在同一范围内的电势阶跃实验中，可获得只有支持电解质溶液的电量Q'_{dl}，但O的吸附往往干扰C_d，因此，$Q'_{dl}\neq Q_{dl}$。然而，双电势阶跃实验，即$t=\tau$时，电势返回到E_i，可得到较好的校正。反向阶跃时所测得的电Q_r正如在图5.9.2表明的那样由下式给出

$$Q_r(t>\tau)=2nFAC_O^*D_O^{1/2}\pi^{-1/2}\theta+nFA\Gamma_O\left(1-\frac{2}{\pi}\sin^{-1}\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right)+Q_{dl} \quad (12.5.33)$$

式中$\theta=\tau^{1/2}+(t-\tau)^{1/2}-t^{1/2}$。克里斯蒂(Christie)等人曾指出[77]，在非常的近似下Q_r对θ作图为线性，并且服从下面的方程式

$$Q_r(t>\tau)=2nFAC_O^*D_O^{1/2}\pi^{-1/2}\left(1+\frac{a_1nFA\Gamma_O}{Q_c}\right)$$

$$\theta+a_0nFA\Gamma_O+Q_{dl}\qquad(12.5.34)$$

式中Q_c是正向阶跃下由扩散物质造成的总电量，即

$$Q_c=2nFAC_O^*\left(\frac{D_O\tau}{\pi}\right)^{1/2}\qquad(12.5.35)$$

而a_0和a_1的值稍有点依赖于$Q/\tau^{1/2}$的范围，但通常取 $a_0=-0.069$，$a_1=0.97$。因此，Q_r对θ作图，其截距Q_r^0为

$$Q_r^0=a_0nFA\Gamma_O+Q_{dl}\qquad(12.5.36)$$

于是，存在吸附时Q_{dl}的值接近Q_r^0，或更精确一些

$$Q_{dl}=\frac{Q_r^0-a_0Q_f^0}{1-a_0}\qquad(12.5.37)$$

一旦Q_{dl}被测得，则$nFA\Gamma_O$就可从（12.5.32）式求得。

Cd(Ⅱ)在HMDE上还原的典型的实验结果示于 图12.5.15[78]。SCN^- 不存在时，Cd^{2+}在汞上并不吸附，计时电量响应(A)表现出相等的截距Q'_{dl}。当SCN^-存在时，Cd^{2+}被吸附，Q_f—$t^{1/2}$和Q_r—$\theta^{1/2}$的曲线（B）具有明显不同的截距，按照上述处理方法就能够计算Γ_O。通过改变E_i可以研究Γ_O随电势的变化。同样，在O（或支持电解质）的不同浓度下，Γ_O的变化也常常是值得研究的。在 SCN^- 存在下，Cd(Ⅱ)的吸附是阴离子诱导吸附的一个例子，此时特性吸附的物质（例如SCN^-，N_3^-，卤素离子）同溶液中的金属离子结合在一起，从而也引起金属的特性吸附〔例如Cd(Ⅱ)，Pb(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)〕[79,80]。

计时电量法也适用于12.5.2节讨论的只有被吸附物质是电活性的情况[81]。在这种情况下，电势阶跃只引起双层充电和吸附物质的电解，故可以由吸附波根部的电势E_i和超出吸附波的电势E_j之间阶跃确定Q_{dl}。如果在波的区域内，C_d不是E的函数，得出如下的方程式[81]：

$$Q=Q_{dl}+Q_{ads}=AC_d(E_i-E_j)+nFA\Gamma_O\qquad(12.5.38)$$

因此，Q对(E_i-E_j)作图，可以用来测定C_d和Γ_O。

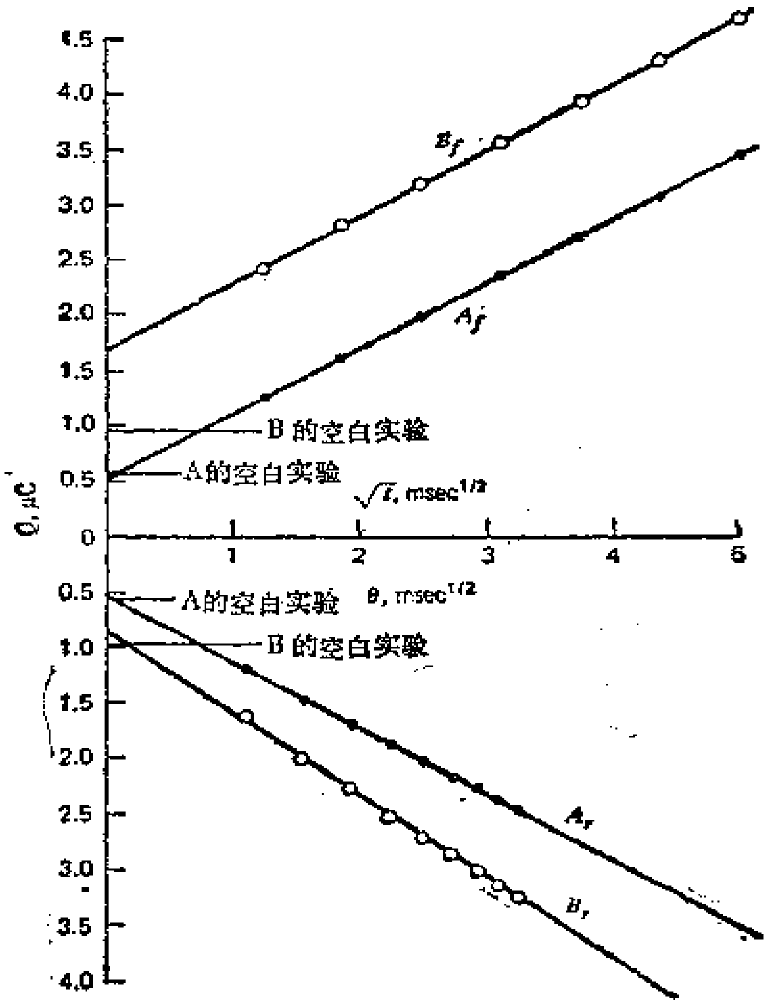


图 12.6.15 在HMDE上研究SCN⁻诱导 Cd(Ⅱ)吸附的双电势阶跃计时电量实验。电势从E_i＝－0.200V阶跃到－0.900V（相对于SCE）并返回到E_i。A(●)1mMCd(Ⅱ)在1M $NaNO_3$中。直线具有以下的斜率（S）和截距（Q^0）：$S_f = S_r = 0.58\mu C/msec^{1/2}$，$Q_f^0 = 0.54\mu C$，$Q_r^0 = 0.55\mu C$。B(○)1mMCd(Ⅱ)在0.2M NaSCN＋0.8M $NaNO_3$ $S_f = 0.60\mu C/msec^{1/2}$；$Q_f^0 = 1.67\mu C$；$Q_r^0 = 0.86\mu C$。标出的是A和B的空白实验，它是指无镉只有支持电解质的溶液中双层充电所需的电量。HMDE的面积为0.032cm²。〔引自F. C. Anson, J. H. Christie, and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 13,343(1967).〕

12.5.7 其 它 方 法

电活性反应物和产物的吸附也影响前面各章中研究过的其它方

法的响应。在恒流阶跃（计时电势）法中[32~85]，处理方法决定于吸附的及扩散的物质电解的顺序。如果只是吸附的O电解，那么过渡时间 τ 服从关系式

$$i\tau = nFA\Gamma_O \tag{12.5.39}$$

类似的方程式适用于溶解的物质O还原为吸附的R的前波。如果溶解的和吸附的O二者都被还原，但是在溶解的O还原之前，吸附的O几乎完全被还原时，则 $i\tau$ 方程式为

$$i\tau = \frac{n^2F^2\pi D_O A^2 C_O^{*2}}{4\,i} + nFA\Gamma_O \tag{12.5.40}$$

若吸附的O最后被还原（即后波），则总的 τ 为 $\tau=\tau_1+\tau_2$，其中 τ_1 只是由于扩散物质所造成的过渡时间：

$$\tau_1 = \frac{n^2F^2\pi DA^2C_O^{*2}}{4i^2} \tag{12.5.41}$$

主宰这种情况的方程式是

$$\frac{nF\pi A\Gamma}{i} = \tau\cos^{-1}\left(\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau}\right) - 2(\tau_1\tau_2)^{1/2} \tag{12.5.42}$$

当吸附的和溶解的物质同时还原时，行为更为复杂，并且与吸附等温式的形式有关，也与吸附的和扩散来的O之间电流分配的情况有关。此问题在许多方面类似于计时电势法中双层充电效应的问题（见7.3.6节）。例如，在假设 $0\leq t\leq\tau$，吸附O的还原所贡献的电流分数维持恒定的前提下，(7.3.19) 式仍然适用，或

$$i\tau = \frac{nFA(\pi D_O)^{1/2}C_O^*}{2} + nFA\Gamma_O \tag{12.5.43}$$

显然，恒电流法并不象计时电量法对于吸附反应物的测定那样有效。然而，Γ_O 一旦确定，计时电势法的响应可以给出有关溶解的和吸附的O还原顺序的信息。

交流方法中电活性物质吸附的影响可以通过修正表示电极反应的等效电路来考虑[68,86~90]。一般是通过在沃伯格（Warburg）阻抗和双层电容上并联一个"吸附阻抗"来实现。对于可逆体系[87,88]和不可逆体系[89,90]都曾经提出过这种阻抗的表达式，但是结果的

分析都很复杂，致使这些技术没有得到广泛的应用。交流极谱的情况就更加复杂了，因为吸附对直流过程的影响，以及在 DME 上达到吸附平衡的速度，都必须加以考虑[68,91]。O和R的吸附对交流极谱的普遍的影响，是使峰的高度增加，并使相角 ϕ 增大，有时 ϕ 的数值比可逆过程特征值45°还要大。（回想一下迟缓的电荷传递动力学或耦联的化学反应都导致 ϕ 值低于40°。）这种方法并没有广泛应用于吸附本身的研究，但我们可以了解到吸附对交流（或直流）极谱的结果解释造成的麻烦[68,92]。

12.6 电惰性物质吸附的影响

在电极表面上经常发生电惰性物质的吸附（有时称为“局外物膜的形成”）。这种吸附可能阻化（或毒化）电极反应（例如因不透层的形成而封闭了部分电极表面），或加速电极反应（例如象12.7节所描述的双层的影响，或象前面讨论的阴离子诱导的金属离子吸附）。实际上，的确在许多固体电极的研究中，观察到电化学响应随时间缓慢变化，这可以归因于电极表面上吸附杂质的增长，而其速度是受本体溶液扩散速度的限制。此外，在水溶液中，金属会形成吸附的一些氧层（或相当于氧化物膜单层）或吸附的氢层，这都可能影响电化学行为。汞电极的一大优点就是它能容易地更新表面，因此能在表面上完全无吸附膜的情况下反复测量。在固体上具有重现性的表面行为，往往可以通过实验之前使电势程序阶跃到造成杂质脱附或生成氧化膜然后再还原的值而实现。这种程序有时称为“活化”电极表面[93]。有关这方面问题的一些综述文章已经发表[39,94-98]。

吸附膜因完全封闭电极表面而能够阻化电极反应，因此，反应只能在未覆盖的部分$(1-\theta)$上发生。另外，反应也可能在覆膜的部分发生，例如，反应物穿透薄膜或电子通过薄膜传递，但是比自由表面上的速度要低。吸附物质的地方也可能加速电极反应。这些作用往往通过假设整个电极过程的速度常数k^0是覆盖度θ的线性函数来处理[94]：

$$k^0 = k^0_{\theta=0}(1-\theta) + k^0_c\theta \qquad (12.6.1)$$

式中$k^0_{\theta=0}$是裸表面的标准速度常数，k^0_c是覆膜部分的标准速度常数。膜完全封闭电极时，$k^0_c=0$；然而，当覆膜部分有催化作用时，$k^0_c>k^0_{\theta=0}$。在平衡覆盖条件下，对这个方程式用实验验证的一些现实尝试是不多的。Zn(Ⅱ)在封闭的Zn(Hg)上这种封闭是通过醇类，诸如戊醇，百里酚和环已醇的吸附完成的还原的研究表明，在低覆盖度下呈现线性关系，但是在高覆盖度下观察到明显的偏离[99]。在这种情况下，对ϕ_2效应的校正（见12.7节）和在较高的醇浓度下要测量覆盖度，都给获得校正的速度常数带来一定的困难。已经报导过的（100，101）在汞电极上的其它一些研究也未能进一步证实（12.6.1）式。

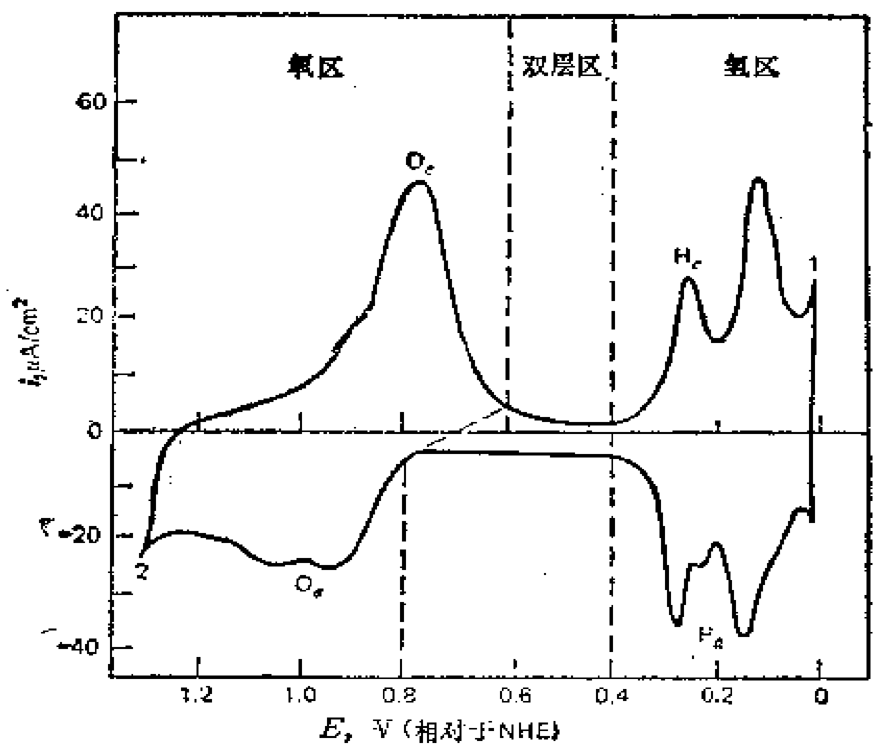


图 12.6.1 光滑铂电极在0.5*M* H_2SO_4中的循环伏安电流-电势曲线。峰H_c表示吸附氢的形成；H_a表示吸附氢的氧化；O_a表示吸附氧或铂氧化物层的形成；O_c表示氧化物层的还原。点1：大量氢析出的开始；点2：大量氧析出的开始。吸附氢峰的形状，数目及大小，取决于暴露出的铂的晶面[103]，电极的预处理，溶液杂质，以及支持电解质

因吸附在工业技术上的重要性，所以固体电极上吸附物质的作用，已成为广泛研究的课题。尤其对于燃料电池和其它应用场合下作为电极或电催化剂的贵金属来说更为重要[93,102]。例如，铂电极在水溶液中的电流-电势曲线表现出吸附氢和吸附氧的形成及氧化的峰（图12.6.1)。假设氢和氧是单分子层覆盖，则测量吸附氢和吸附氧峰下的面积，提供了一种测定电极“真实”（相对于“几何的”或“投影的”来说）面积的方法。许多物质可以吸附在铂电极上而阻化氢电极反应。当这样一些物质（例如汞和砷的化合物，一氧化碳和许多有机物）加入体系中时，i-E曲线吸附氢区下面的面积的减小，就是这种作用的一个明证。另一方面，在铂上吸附氧（或氧化物）层的形成，阻化许多氧化过程（例如氢，乙二酸，联氨，以及许多有机物的氧化)。非电活性物质的吸附，在电沉积过程中起着重要作用，它们可以作为光亮剂（见10.3.2节)。吸附的的有机分子（诸如吖啶或喹啉衍生物)，由于降低了金属表面上可能发生的一些反应的速度（如金属的溶解或氧的还原)，也可以作为腐蚀的阻化剂。

12.7 双层对电极反应速度的影响

12.7.1 结构和原理

双层的结构和离子的特性吸附可以影响电极反应的动力学，这一事实早在1933年就已经得到公认[104]。这种影响可能引起许多表观的反常现象。例如，甚至在电解质离子无表观的体积反应发生时（例如络合或离子对)，对一定的电极反应的速度常数k^0可以是支持电解质离子的本性或支持电解质浓度的函数。可以观察到非线性塔菲尔图形（见3.5.3节)。往往在i-E曲线上可以看到更加引人注目的现象。例如，阴离子（如$S_2O_8^{2-}$)还原时，扩散平阶的电流在一定电势下可能下降，从而使i-E曲线出现极小值。

正如在12.3节中所述，这些效应可以从双层区中电势的变化来理解和解释。弗鲁姆金[9]曾经描叙了这些基本概念，所以这种效应有时称为弗鲁姆金效应。如果我们假设进行还原的物质O^z在电极

反应

$$O^z + ne \rightleftharpoons R^{z'} \qquad (12.7.1)$$

中并没有特性吸附，那么它最靠近电极的位置是OHP($x=x_2$)(见12.3.3节)。由于经过分散层电势要降落（也可能是由于某些离子被特性吸附），所以OHP的电势ϕ_2不等于溶液中的电势ϕ^S。图12.3.6所表示的双层中的电势差，可以从两种途径影响电极反应动力学。

（a）如果$z\neq 0$，在x_2处O^z的浓度将不同于紧靠分散层之外的浓度C_O^b，我们计算时曾把C_O^b看作是"在电极表面上"的浓度❶。因而根据（12.3.3）式，

$$C_O(x_2,t)=C_O^b e^{-zF\phi_2/RT} \qquad (12.7.2)$$

表示这一想法的另一方式是，当电极带有正电荷（即$q^M>0$）时，$\phi_2>0$，阴离子（例如$z=-1$）将被吸引到电极表面上，而阳离子（例如$z=+1$）将受到排斥。当$q^M<0$时，发生相反的作用，而在PZC，$q^M=0$，$\phi_2=0$，并且$C_O(x_2,t)=C_O^b$。

（b）推动电极反应的电势差不是$\phi^M-\phi^S$（如3.4节），而是$\phi^M-\phi^S-\phi_2$；因此，有效的电极电势为$E-\phi_2$。

现在让我们研究前面曾写出过的完全不可逆反应的速度方程式（例如在3.3节中写出的）：

$$\frac{i}{nFA}=k^0C_O(0,t)e^{-(\alpha nF/RT)(E-E^{0'})} \qquad (12.7.3)$$

应用（12.7.2）式并对E校正。于是，用真实的速度常数k_t^0所写出的方程式为

$$\frac{i}{nFA}=k_t^0 C_O^b e^{-zF\phi_2/RT}e^{-(\alpha nF/RT)(E-\phi_2-E^{0'})} \qquad (12.7.4)$$

或

$$\frac{i}{nFA}=k_t^0 e^{(\alpha n-z)F\phi_2/RT}C_O^b e^{-\alpha nF(E-E^{0'})/RT} \qquad (12.7.5)$$

对比（12.7.3）与（12.7.5）式，并注意到$C_O^b\approx C_O(0,t)$，得到

❶ 就是在稀溶液和很短的实验时间间隔内，分散层的厚度（$\sim 1/\kappa$，见表12.3.1）比扩散层的厚度小得多，所以可把前面所述的"在$x=0$处"看作分散层之外。

$$k^0 = k_t^0 \exp\left[\frac{(\alpha n - z)F\phi_2}{RT}\right] \quad (12.7.6)$$

这个重要的关系式有时称为弗鲁姆金校正式，它可以从表观的k^0计算真实的（或校正的）标准速度常数k_t^0。用类似的方法，可以将真实的交换电流$i_{0,t}$像（3.5.6）式那样来确定：

$$i_{0,t} = nFAk_t^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (12.7.7)$$

$$i_0 = i_{0,t} \exp\left[\frac{(\alpha n - z)F\phi_2}{RT}\right] \quad (12.7.8)$$

28

此外，应用3.4节概述的电化学势的方法，可以得到（12.7.6）和（12.7.8）这种关系式的较为严格的推导[39,105]。在包含双层作用的推导中，由（12.7.1）式所表示的过程以四种状态再加一个过渡状态来描述：

状态Ⅰ O^z在本体溶液中，n电子在金属中。因此，如同（3.4.8）式，

$$\overline{G_I^0} = \mu_O^{0s} + n\mu_e^{0M} - nF\phi^M \quad (12.7.9)$$

（把ϕ^S作为零参比值。）

状态Ⅱ O^z处于OHP(x_2)，n电子在金属中（所谓电极前状态）：

$$\overline{G_{II}^0} = \mu_O^{0S} + n\mu_e^{0M} + zF\phi_2 - nF\phi^M \quad (12.7.10)$$

过渡状态 参数用‡表示。

状态Ⅲ $R^{z'}$在OHP：

$$\overline{G_{III}^0} = \mu_R^{0S} + z'F\phi_2 \quad (12.7.11)$$

状态Ⅳ $R^{z'}$在本体溶液中；见方程式（3.4.9）：

$$\overline{G_{IV}^0} = \mu_R^{0S} \quad (12.7.12)$$

于是，推导按照3.4节所述，得到（12.7.6）和（12.7.8）式。

双层对动力学的总的影响（有时也称为ϕ_2效应，或者在苏联的文献中也叫做ψ效应）体现于表观值k^0和i^0，因ϕ_2随E变化，它们是电势的函数。又因ϕ_2与C有关，所以也是支持电解质浓度C的函数。因此，校正表观的速度数据以求出不依赖于电势和浓度的k_t^0或i_t^0值，这样，必然涉及到根据双层结构的某种模型，求出在给定的实验条件

下的ϕ_2值（见12.3节）。

12.7.2 不存在电解质的特性吸附时双层的影响

ϕ_2效应的校正在汞电极上是最容易做到的，因为σ^M随E和C的变化可以从12.2节所叙述的电毛细曲线得到。当不存在电解质的特性吸附时，ϕ_2可以由假设GCS模型适用时的（12.3.26）式来计算。由于在固体电极上普遍缺乏双层结构的数据，所以对这样的校正人们很少去做。表示在水溶液中Zn(Ⅱ)在Zn(Hg)电极上的还原[99]

表 12.7.1 表示异相电荷传递速度数据对双层影响进行校正的典型实验结果

A. Zn(Ⅱ)在Zn(Hg)上还原①

支持电解质M	ϕ_2 mV	i_0 mA/cm²	$i_{0,t}$ mA/cm²
0.025 $Mg(ClO_4)_2$	−63.0	12	0.40
0.05	−56.8	8	0.43
0.125	−46.3	4.7	0.37
0.25	−41.1	2.7	0.38

B. 芳香族化合物在N, N-二甲基甲酰胺中0.5M高氯酸四正丁基铵中在汞电极上的还原②

化合物	$E_{1/2}$ V（相对SCE）	α	ϕ_2 mV	k^0 cm/sec	k_t^0 cm/sec
苯腈	−2.17	0.64	83	0.61	4.9
酞腈	−1.57	0.60	71	1.5	7.4
蒽	−1.82	0.55	76	5.0	27.0
对二硝基苯	−0.65	0.61	36	0.9	2.2

① 根据文献99，n＝2，Z＝2，T＝26±1℃，$C_{Zn(Hg)}$＝0.048M。由恒电流法测定交换电流。α＝0.30。

② 根据文献106，n＝1，Z＝0，T＝22±2℃，化合物的浓度～1mM。由交流阻抗法测定速度常数。

和在N,N-二甲基甲酰胺溶液中一些芳香族化合物的还原时[106]，这种校正的典型数据列于表12.7.1中。应当指出，对于Zn(Ⅱ)的还原，$n=2$，$z=2$，$\alpha=0.30$，在ϕ_2为负的情况下，由于电极上的负电荷吸引带正电荷的锌离子，而且这种作用超过了分散层中电势下降的作用，故i^0的值大于i_t^0的值。另一方面，不带电荷的芳香族化合物还原时，$n=1$，$z=0$，$\alpha\sim0.5$，k_t^0大于k^0。校正的大小取决于作为$E-E_z$和支持电解质浓度的函数ϕ_2，以及α，n，z。对于NaF溶液中汞电极上所观察到的实际的ϕ_2值，几种不同的可能

表 12.7.2 NaF溶液中汞电极的双层数据和几种不同情况下弗鲁姆金校正因子①

$E-E_z$ V	σ^M μC/cm²	ϕ_2 V	弗鲁姆金校正因子($\alpha=0.5$)② $n=1$, $z=0$	$n=1$, $z=1$	$n=1$, $z=-1$
0.010MNaF($E_z=-0.480$ V 相对SCE)					
−1.4	−23.2	−0.139	0.025	39.5	1.6×10^{-5}
−1.0	−16.0	−0.170	0.037	27.3	4.9×10^{-5}
−0.5	−8.0	−0.135	0.072	13.8	3.8×10^{-4}
0	0	0	1.0	1.0	1.0
+0.5	11.5	0.153	19.6	0.051	7.5×10^{3}
0.10MNaF($E_z=-0.472$ V 相对SCE)					
−1.4	−24.4	−0.133	0.075	13.3	4.3×10^{-4}
−1.0	−17.0	−0.114	0.11	9.2	1.3×10^{-3}
−0.5	−8.9	−0.083	0.20	5.0	7.9×10^{-3}
0	0	0	1.0	1.0	1.0
+0.5	13.2	0.102	7.3	0.14	3.8×10^{2}
1MNaF($E_z=-0.472$ V 相对SCE)					
−1.4	−25.7	−0.078	0.22	4.6	1.1×10^{-2}
−1.0	−18.0	−0.062	0.30	3.3	2.6×10^{-2}
−0.5	−9.8	−0.039	0.47	2.1	0.10
0	0	0	1.0	1.0	1.0
+0.5	14.9	0.054	2.9	0.35	23

① σ^M和ϕ_2数据取自根据格雷厄姆数据的汇编[107]。

② 校正因子$=\exp[(\alpha n-Z)\phi_2F/RT]$。

情况下的校正因子[107]列于表 12.7.2。可以清楚地看到，这些因子可能是很大的，尤其是在支持电解质浓度低，并且电势与E_z相差大的情况下。其它一些情况及有关实验数据处理的细节，在一些比较深入的综述中讨论过[23,39]。

尽管双层校正的这些结果，在解释支持电解质对速度常数的影响方面是非常有用的，但我们必须弄清楚这种处理方法的一些局限性。电解质、反应物、产物都不存在特性吸附是颇为少见的。当电解质含有多种不同离子时，GCS 模型的局限性，以及缺乏单一的“最靠近的平面”，造成ϕ_2和x_2正确值方面的误差。的确，这种误差常常引起校正因子的很大差异，妨碍了测得的表观速度常数与根据电荷传递的不同理论预测的速度常数之间的比较[105]。此外，GCS 模型涉及到电极附近的平均电势，而且忽略了溶液中电荷离散的本性。对这种“电荷的离散效应”曾进行过研究，它是造成一般双层校正误差的原因[108]。

12.7.3 电解质特性吸附时的双层影响

当支持电解质的离子（例如Cl^-，I^-）被特性吸附时，ϕ_2值与从分散双层校正的精确计算的值不同。阴离子的特性吸附使ϕ_2变负，而阳离子的特性吸附使ϕ_2变正。原则上，这种作用可以采用弗鲁姆金因子来考虑；然而，往往不能回答反应物“最靠近的平面”的位置和电极前状态下真正的电势等问题，所以通常只能给出定性的而不是定量的解释。离子的特性吸附也可能导致象12.6节所描述的电极表面的封闭，从而使反应速度降低，而与ϕ_2效应并无关系。我们来分析一下在DME上CrO_4^{2-}的极谱还原。因为 $z=-2$，故反应速度对ϕ_2效应是很敏感的[109]。加入季铵(R_4N^+)氢氧化物，在低浓度下就大大加速了还原速度，由于R_4N^+从水溶液中被特性吸附而使ϕ_2变正（图12.7.1）。然而，在较高浓度下，还原速度下降。这种作用可归因为电极表面被封闭，而且当R基团的尺寸增大（丁基＞丙基＞乙基＞甲基）时，此作用更加明显。双层结构对反应速度的影响的研究尽管很复杂，但它可以对电极反应机理，反应物质的位

置，以及反应中心的特性等提供详细的信息。例如，近来在汞电极上对络合离子电还原的研究[110]，就能说明这个问题。

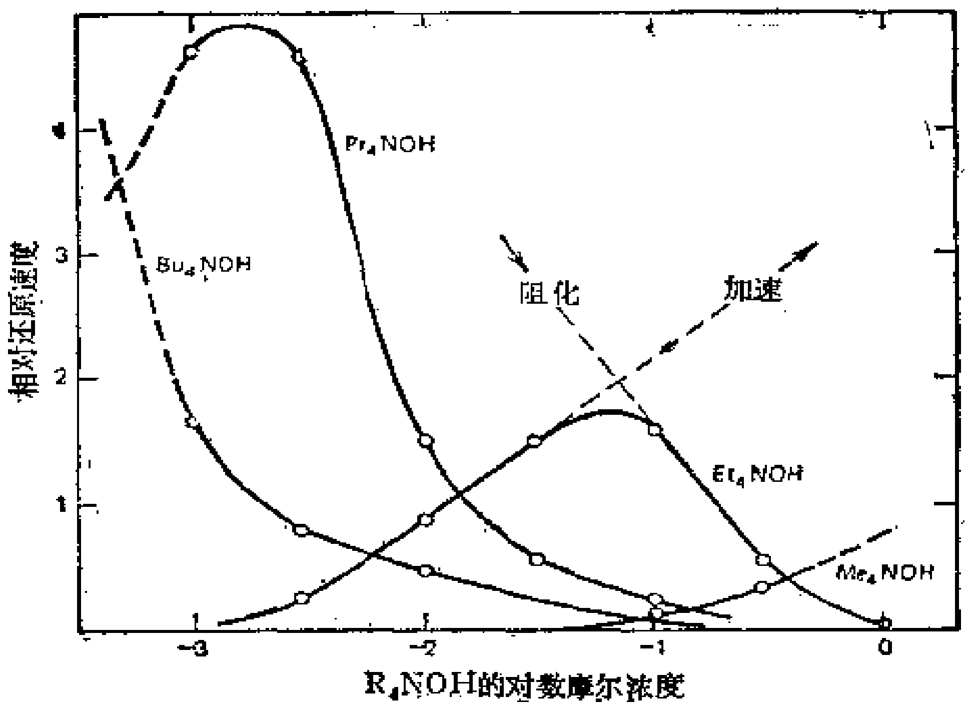


图 12.7.1 在−0.75V（相对SCE）25℃下，在各种四烷基胺的氢氧化物（R_4NOH）中铬酸盐（0.2m*M*）还原速度的变化。（Me，甲基；Et，乙基；Pr，丙基；Bu，丁基）。〔引自L. Gierst, J. Tondeur, R. Cornelissen, and F. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 10,397(1965).〕

12.8 参 考 文 献

1. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics," Wiley-Interscience, 1965, Chap. 2.
2. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
3. R. Parsons, *Mod. Asp. Electrochem.*, **1**, 103 (1954).
4. D. M. Mohilner, *Electroanal. Chem.*, **1**, 241 (1966).
5. I. M. Klotz, "Chemical Thermodynamics," 2nd. ed., Benjamin, New York. 1964, pp. 14–16.
6. *Ibid.*, p. 253.
7. D. C. Grahame, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 337 (1955).
8. B. E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes," Ronald, New York, 1965, Chaps. 4 and 5.
9. R. Payne in "Techniques of Electrochemistry," Vol. 1, E. Yeager and A. J. Salkind, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1972, pp. 43ff.
10. G. Lippmann, *Compt. Rend.*, **76**, 1407 (1873).

11. J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **16**, 246 (1922).
12. J. Lawrence and D. M. Mohilner, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 259, 1596 (1971).
13. D. M. Mohilner, J. C. Kreuser, H. Nakadomari, and P. R. Mohilner, *ibid.*, **123**, 359 (1975).
14. D. J. Schiffrin in "Electrochemistry" (A Specialist Periodical Report), Vols. 1–3, G. J. Hills, Senior Reporter, Chemical Society, London, 1971–1973.
15. J. Clavilier and N. V. Huong, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 193 (1973).
16. R. A. Fredlein and J. O'M. Bockris, *Surf. Sci.*, **46**, 641 (1974).
17. R. Yu. Bek, N. V. Makhnyr, and A. G. Zelinski, *Sov. Electrochem.*, **11**, 1503 (1975).
18. A. V. Gokhshtein, *Russ. Chem., Rev.*, **44**, 921 (1975).
19. K. P. Lin and T. R. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1145 (1976); **126**, 252 (1979).
20. L. Marcos in "Electrochemistry" (A Specialist Periodical Report), Vol. 6, H. R. Thirsk, Senior Reporter, Chemical Society, London, 1978, p. 65ff.
21. R. E. Malpas, R. A. Fredlein, and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 339 (1979).
22. P. Delahay, *op. cit.*, Chap. 3.
23. R. Parsons, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **1**, 1 (1961).
24. R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 277 (1973).
25. R. M. Reeves, *Mod. Asp. Electrochem.*, **9**, 239 (1974).
26. F. C. Anson, *Accounts Chem. Res.*, **8**, 400 (1975).
27. H. L. F. von Helmholtz, *Ann. Physik*, **89**, 211 (1853).
28. G. Quincke, *Pogg. Ann.*, **113**, 513 (1861).
29. H. L. F. von Helmholtz, *Ann. Physik*, **7**, 337 (1879).
30. D. Halliday and R. Resnick, "Physics," 3rd ed., Wiley, New York, 1978, p. 664.
31. E. M. Pugh and E. W. Pugh, "Principles of Electricity and Magnetism," 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1970, Chap. 1.
32. G. Gouy, *J. Phys. Radium*, **9**, 457 (1910).
33. G. Gouy, *Compt. Rend.*, **149**, 654 (1910).
34. D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).
35. E. M. Pugh and E. W. Pugh, *op. cit.*, pp. 69, 146.
36. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
37. P. Delahay, *op. cit.*, Chap. 4.
38. O. A. Esin and B. F. Markov, *Acta Physicochem. USSR*, **10**, 353 (1939).
39. P. Delahay, *op. cit.*, Chap. 5.
40. B. E. Conway, T. Zawidzki, and R. G. Barradas, *J. Phys. Chem.*, **62**, 676 (1958).
41. N. A. Balashova and V. E. Kazarinov, *Electroanal. Chem.*, **3**, 135 (1969).
42. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 999 (1959); *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 136 (1964).
43. P. Delahay and I. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2355 (1957).
44. P. Delahay and C. T. Fike, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2628 (1958).
45. W. H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.*, **65**, 473 (1961).
46. P. Delahay and D. M. Mohilner, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4247 (1962).
47. W. Lorenz, *Z. Elektrochem.*, **62**, 192 (1958).

48. E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. France*, 3717 (1967).
49. S. Srinivasan and E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **11**, 321 (1966).
50. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 355, 395 (1974).
51. A. P. Brown and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 49, 1589 (1977).
52. H. Angerstein-Kozlowska and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 1 (1979).
53. V. Plichon and E. Laviron, *ibid.*, **71**, 143 (1976).
54. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3549 (1975).
55. R. J. Lenhard and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 195 (1977).
56. M. Fujihira, A. Tamura, and T. Osa, *Chem. Lett.*, 361 (1977).
57. G. J. Leigh and C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1797 (1977).
58. A. Diaz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5838 (1977).
59. L. Horner and W. Birch, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1354 (1977).
60. R. F. Lane and A. T. Hubbard, *J. Chem. Phys.*, **77**, 1401 (1973).
61. A. P. Brown, C. Koval, and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 72, 379 (1976).
62. K. S. V. Santhanam, N. Jespersen, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 274 (1977).
63. M. R. Van De Mark and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 639, 3223 (1978).
64. A. Merz and A. J. Bard, *ibid.*, **100**, 3222 (1978).
65. A. M. Yacynych and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **50**, 640 (1978).
66. M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, and M. C. Palazzotto, *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 429 (1978).
67. R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1514 (1967).
68. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 831 (1975).
69. S. W. Feldberg, in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry", J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 7.
70. R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1535 (1967).
71. M. H. Hulbert and I. Shain, *ibid.*, **42**, 162 (1970).
72. R. Brdicka, *Z. Elektrochem.*, **48**, 278, 686 (1942).
73. R. Brdicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 522 (1947).
74. M. Sluyters-Rehbach, C. A. Wijnhorst, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 3 (1976).
75. J. Koryta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 206 (1953).
76. F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 38, 54 (1966).
77. J. H. Christie, R. A. Osteryoung, and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 236 (1967).
78. F. C. Anson, J. H. Christie, and R. A. Osteryoung, *ibid.*, 13, 343 (1967).
79. F. C. Anson and D. J. Barclay, *Anal. Chem.*, 40, 1791 (1968) and references therein.
80. H. B. Herman, R. L. McNeely, P. Surana, C. M. Elliot, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **46**, 1268 (1974) and references therein.
81. M. T. Stankovich and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 189 (1978).
82. F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **33**, 1123 (1961).

83. W. Lorenz, *Z. Elektrochem.*, **59**, 730 (1955).
84. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 322 (1961).
85. S. V. Tatwawadi and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **36**, 2 (1964).
86. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *Electroanal. Chem.*, **4**, 1 (1970).
87. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 93 (1968).
88. P. Delahay and K. Holub, *ibid.*, **16**, 131 (1968).
89. P. Delahay, *ibid.*, **19**, 61 (1968).
90. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **20**, 913 (1975) and references therein.
91. D. E. Smith, *Electroanal. Chem.*, **1**, 1 (1966).
92. A. M. Bond and G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 343 (1972); **42**, 1 (1973).
93. S. Gilman, *Electroanal. Chem.*, **2**, 111 (1967).
94. J. Heyrovsky and J. Kuta, "Principles of Polarography," Academic Press, New York, 1966.
95. C. N. Reilley and W. Stumm, in "Progress in Polarography", P. Zuman and I. M. Kolthoff, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1962, Vol. 1, pp. 81–121.
96. H. W. Nurnberg and M. von Stackelberg, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 1 (1962).
97. A. N. Frumkin, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **85**, 373 (1952); *Electrochim. Acta*, **9**, 465 (1964).
98. R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 35 (1969).
99. A. Aramata and P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **68**, 880 (1964).
100. T. Biegler and H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 852 (1966).
101. K. K. Niki and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1023 (1969); *J. Electroanal. Chem.*, **32**, 257 (1971).
102. R. Woods, *Electroanal. Chem.*, **9**, 1 (1976).
103. P. N. Ross, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 67 (1979).
104. A. N. Frumkin, *Z. Physik. Chem.*, **164A**, 121 (1933).
105. D. M. Mohilner and P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **67**, 588 (1963).
106. H. Kojima and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6317 (1975).
107. C. D. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 486 (1963).
108. W. R. Fawcett and S. Levine, *ibid.*, **43**, 175 (1973).
109. L. Gierst, J. Tondeur, R. Cornelissen, and F. Lamy, *ibid.*, **10**, 397 (1965).
110. M. J. Weaver and T. L. Satterberg, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1772 (1977).

12.9 习　　题

12.1 证明当对界面做热力学处理时，在所选择的参考体系中相对表面过剩量与所用的分隔的表面位置无关。

12.2 由（12.3.10）式推导特殊情况（12.3.11）式。

12.3 仅根据高斯盒子，说明紧密层内线性电势分布的理由。

12.4 根据（12.3.27）式建立（12.3.28）式。

12.5 试问为什么我们把吸附的中性物质看作是可直接结合在电极表面上，

而不是聚集在分散层里？

12.6　试解释图12.9.1和12.9.2的数据。图12.9.2中的图形与图 12.9.1 的图形如何关联？当正庚醇存在时，从电毛细曲线的平段可以得出什么推论？建立一个化学模型，解释正庚醇存在下，从 −0.4 V 到 −1.4 V 为什么具有很低的微分电容值。你能够对 C_d 的尖峰提出一个形式的（即数学的）说明吗？你可以从化学的角度来说明它们吗？

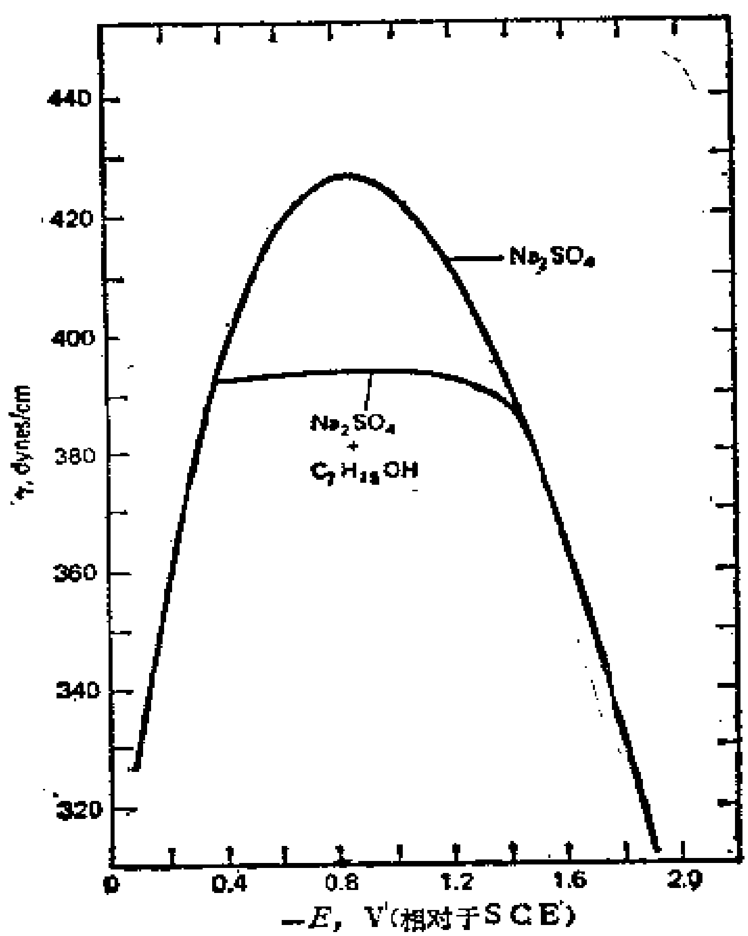


图 12.9.1　有无正庚醇存在下，汞与0.5M Na_2SO_4接触时的电毛细曲线。数据来自G. Gouy, *Ann. Chim. Phys.*, 8,291(1906).〔引自D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41,441(1947).〕

12.7　埃利奥特（Elliott）和默里（Murray）曾用计时电量实验测量了汞-电解液界面上Tl^+的表面过剩量，并研究了溴化物对吸附的影响。应该如何解释这样的测量。测量的结果概括于图 12.9.3 中。根据化学过程解释这些结果。

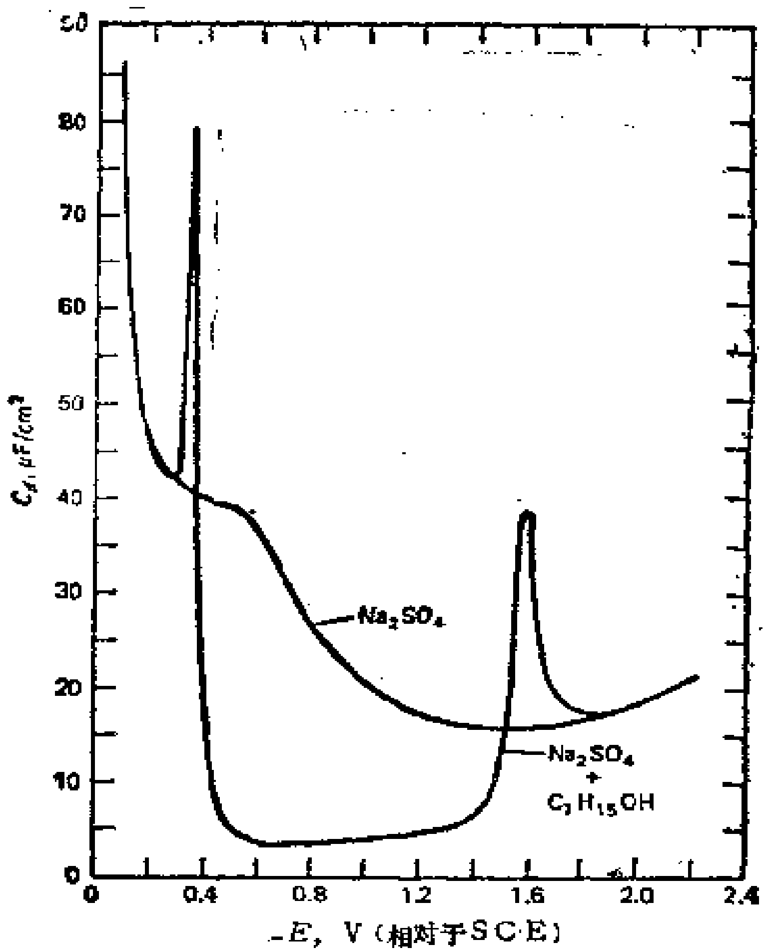


图 12.9.2　对应图12.9.1的体系的微分电容曲线。〔引自D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41,441(1947).〕

12.8　含有某种有机化合物 Z 的溶液，其浓度为$1.00\times10^{-4}M$，当在长度为1.00 cm的分光光度槽内以330*nm*的光测量时，表现出0.500的紫外吸收率($\mathscr{A}$)。在50cm³该溶液中，浸入一个表面积为100cm²的铂电极。若吸附的 Z 的量相当于1.0×10^{-9}mol/cm²，问当吸附达到平衡时，溶液的吸收率是多少？

12.9　某物质X的吸附，服从朗格密尔等温式，物质的饱和覆盖度是 8×10^{-10} mol/cm²，$\beta=5\times10^{7}$cm³/mol（假设 $a_i=C_i$）。问物质X的浓度为多大时，电极表面有一半被覆盖$\left(即\theta=\frac{1}{2}\right)$？画出物质的吸附等温线的示意图。问X的浓度为多大时，线性化等温式是正确的（达到～1%）？

12.10　习题12.9中的物质X，在线性化的条件下，取$D=10^{-5}$cm²/sec，问平板电极的表面浸入后达到平衡覆盖度的一半需要多长时间（图12.4.1）？

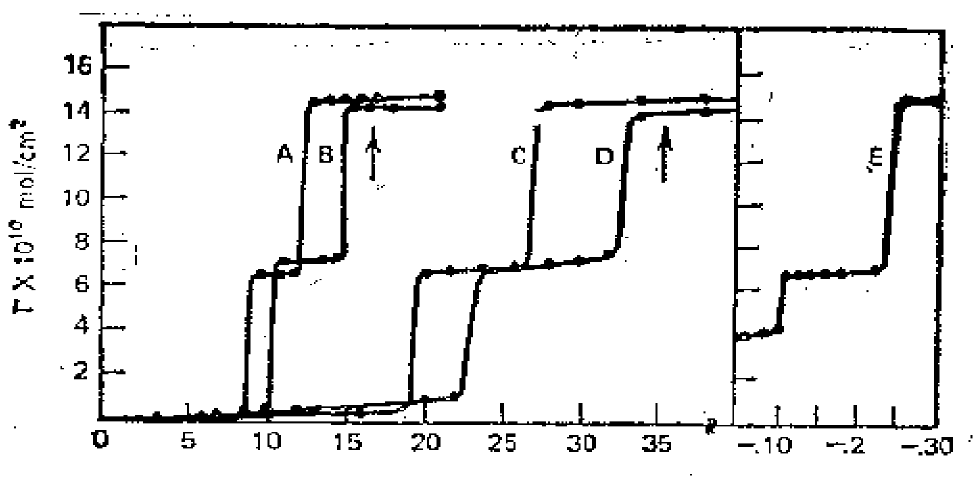


图 12.9.3 在Br^-存在下汞电极上Tl^+的表面过剩量。每种情况的阶跃电势均为－0.7V（相对于SCE）。曲线A：1mM Tl^+，初始电势＝－0.30V；曲线B：1mM Tl^+，初始电势＝－0.20V；曲线C：0.5mM Tl^+，初始电势＝－0.30V；曲线D：0.5mM Tl^+，初始电势＝－0.20V；曲线E：1mM Tl^+，14mM Br^-。箭头是以TlBr从本体溶液中析出表示的饱和状态。〔引自C. M. Elliott and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 96,3321 (1974).〕

若搅拌溶液，并且$m=10^{-2}$cm/sec，问达到平衡的一半需要多长时间？

12.11 用一个动力学模型，推导 i 和 j 两种物质同时吸附的朗格缪尔等温式〔见(12.4.9)和(12.4.10)式〕。

12.12 根据图12.5.3b的曲线，计算 1cm²电极上吸附的反式-4,4'-α-联氮苯-1,2-乙烯的量。假设 $n=2$。

12.13 由反应物弱吸附的图12.5.10，根据β_O，$\Gamma_{O,s}$，D_O，以及在25℃下$\beta_O C_O^*=1$，计算（a）i_p正比于v，（b）i_p正比于$v^{1/2}$时的v的范围。

12.14 吸附O的量Γ_O，也可以自双电势阶跃计时电量实验从正向(S_f)和反向(S_r)曲线斜率的比值来测定。试解释为什么？

12.15 应用图12.5.15的数据，计算 D_O和Γ_O〔O表示 C_d(Ⅱ)〕，并计算不存在SCN^-和存在SCN^-下的C_{d1}和C_d。

12.16 汞电极在0.01M NaF溶液中，根据GCS模型计算各种ϕ_2数值下的 σ^M 值（从－0.2到＋0.2V）。

（a） 以ϕ_2对σ^M作图；（b）根据表 12.7.2中 σ^M随 $E-E_z$的变化，画出ϕ_2对$E-E_z$的图。

12.17 由于ϕ_2效应或弗鲁姆金效应，塔菲尔图不是线性的，并且在阴极区域具有如下变化的斜率：

$$\frac{F}{RT}\left[-\alpha n_a+(\alpha n_a-z)\left(\frac{\partial\phi_2}{\partial\eta}\right)\right]$$

(a) 推导此方程式，(b) 阿萨达 (Asada)，德拉海和森德拉姆 (Sundaram) [J. Am. Chem. Soc., 83, 3396 (1961)] 提出 $\ln[i\exp(zF\phi_2/RT)]$ 相对 $\phi_2-\eta$ 的曲("校正的塔菲尔图")是线性，并具有 $\alpha nF/RT$ 的斜率。通过方程式的适应变换，说明确是如此。

12.18 阿拉玛塔 (Aramata) 和德拉海[22]发现，在含 2 mMZn(Ⅱ)和 0.025 MBa$(ClO_4)_2$的溶液中，在含 0.048MZn的Zn(Hg)电极上，测得表观交换电流密度为9.1mA/cm²。在该体系的平衡电势下，$\phi_2=-60.8$mV，已知$\alpha=0.30$，$n=2$，$z=+2$，计算$i_{0,t}$和K_t^0。

第十三章 电化学仪器

在这一章，我们将讨论在一个电极上施加可控制的电势或控制流过电解池电流的电子学手段。我们的目的是探索常用方法的基本原理，而不是全面论述所有类型的电化学仪器。

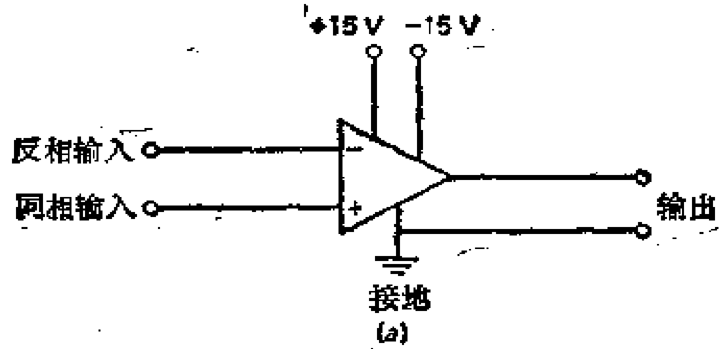
主要的电化学变量都是模拟量（或连续量）(至少在感兴趣的范围内是这样)，所以我们关心的是在模拟域中控制和测量电压、电流和电量的电路。最适合于完成这些任务的电路组件是运算放大器。在了解放大器如何组装成仪器之前，我们必须仔细地研究它们的性质。

13.1 运算放大器

13.1.1 理想的性质[1~7]

运算放大器是有着特殊性质的器件，它几乎总是作为能购买的封装电路组件来使用。目前运算放大器大部分都是集成电路，不过也有许多是由分立的晶体管，电阻，电容和其它等等的密封封装而成的。我们对放大器里面的东西并不感兴趣；确切地说，我们所关心的是它作为电路的一个单元的行为。

在图13.1.1*a*中要注明放大器必须用的几根连接线。首先是电源线。通常这些器件需要两个电源，其中一个是+15V，另外一个是－15V，它们都相对于电源所限定的称为地的电路的公共点。我们所进行的很多测量，可以和大地有关，也可以和大地无关。除了电源线外，还有输入和输出连接线。通常输出的一端是接地的。大部分放大器的两个输入端并不一定必须接地；因此两个输入端都可以是浮地的。重要的参数是两个输入端之间的电压差。在电路图中，电源线总是当然存在的，所以放大器可以画成图13.1.1*b*的形式。



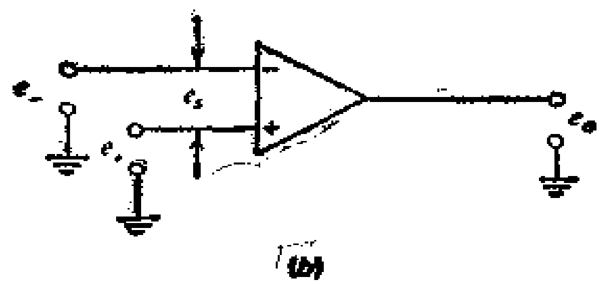


图 13.1.1 运算放大器的示意图

两个输入端以图中所画出的符号来标明。上面的一个称为反相输入端，下面的一个称为同相输入端。放大器的基本性质是它的输出 e_o与放大了的电压差 e_s反相。e_s 是反相输入端相对于同相输入端的电压。也就是说，

$$e_o = -Ae_s \tag{13.1.1}$$

式中 A 为开环增益。

输入端的名称是来源于 e_s这个差值。我们可以把体系绘成有两个独立的输入e_-和e_+，它们都是相对"地"点来测量的。这样，输出就是

$$e_o = -Ae_- + Ae_+ \tag{13.1.2}$$

即反相放大了的信号 e_- 和同相放大了的信号 e_+ 之和。方程式 (13.1.2) 与 (13.1.1) 是等同的，因为$e_s = e_- - e_+$。

理想的运算放大器有几个重要的性质。首先，它的开环增益实际上是无限大，因此最小的输入电压 e_s也会使它的输出达到电源的极限可利用值（通常是±13～14V）。需要最大可能的放大倍数的理由将在13.2节中阐明。现在要注意一下，如果理想放大器在任一

电路中，工作在输出处于电压极限范围中的任一值时，那么两个输入端必须有相同的电压。

理想放大器还具有无限大的输入阻抗，因此，它们可以在不从电压源引入电流的情况下引入输入电压。这种性质使得我们能在没有干扰的情况下测量电压。另一方面，我们的理想器件可以对其负载提供任意所需要的电流，因此实际上它有零输出阻抗。最后，我们认为理想放大器的带宽无穷大，也就是说，它能如实地响应任意频率的信号。

在许多电路的讨论中，我们假设它为理想行为，因为这样可以简化研究。对于大多数电化学应用，所用器件工作得很好，非理想性可以忽略。然而，在必要的情况下，非理想性质是必须承认的。

13.1.2 非理想性[1~7]

(a) 开环增益 实际器件对于直流信号 A 值的范围是 10^4～10^8。常用放大器的典型数值是 10^5。开环增益与频率有关。高频时它要下降，这个特性是影响放大器有效工作范围的一个问题。

(b) 带宽 高频时实际器件性能的衰退可以用几种方法测量。对于一个小幅度的输入信号，开环增益为 1 的频率称为单位增益带宽。根据器件的设计目的不同，这个带宽可以低至 100Hz，或高到 100MHz。常用放大器的典型值接近于 1 MHz。由于运算放大器的大多数应用是基于高开环增益，有效带宽通常比单位增益带宽低一个或两个数量级。

另一个描述高频时放大器局限性的参数是转换速率，这是为了响应输入端一个大幅度阶跃，输出电压变化的最大速度。实际值是从 100V/sec 到 1000V/μsec。常用器件转换速率的数量级是 1 V/μsec；这样对于它们的满输出范围的暂态，所需要的最短时间大约是 30μsec。

高频响应的第三个特征是稳定时间。这个性质用于在给定反馈-稳定电路中工作的放大器。经常应用一种单位增益的反相器（13.2.2 节）。在输入端施加一个完全理想的阶跃函数，则量度稳

定时间的是围绕新的平衡输出值某一定误差范围内（通常为0.1到0.01%）输出达到稳定所需要的时间。稳定时间的大小取决于应用放大器的电路。

可以很容易地在100μsec或更大的时标上（也就是带宽小于10 kHz）得到精确可靠的性能是现今放大器的特点。倘若仔细地设计电路和选择元件可以达到10到100μsec的时标（带宽为100到10 kHz）。正如下面将要叙述的那样，要在10μsec以下的时标上建立可靠的运算放大器电路是相当困难的。

（c）**输入阻抗**　实际器件的输入阻抗是10^5～10^{13}Ω。常用放大器的典型值约为10^6Ω。对于更为需要的场合，象监控高阻电压源（如玻璃电极）和用于积分器，特别要寻求较高的阻抗。

（d）**输出限度**　放大器的电压限度是受电源控制的，它们通常与电源电压十分接近。大多数器件的电压限度是±～13 V。在电流达到限度之前，它将被自由地提供给负载上，电流限度的典型值是±5～100mA。有着较大电流或电压输出限度的特殊器件是有的，但是运算放大器电路中的高输出功率常常是由下面叙述的功率放级得到的。

（e）**偏置电压**　在实际器件中，通常零输入电压e_i将不产生零输出电压，输出端有一个非零的偏置。大多数放大器都有通过外接可调电阻得到零偏置的装置。

（f）**其它性质**　在一些应用中，器件的噪声和漂移，以及它们对温度的稳定性都是需要关注的。这些问题在电化学仪器中常常是第二位重要的。

13.2　电流反馈

我们已经注意到，输入端一个很小的电压差将使实际放大器输出达到限度，因此，我们几乎从来不把一个未加修正的输入信号用于放大器。按照常规，通过把输出部分地反馈到反相输入端来稳定放大器。实现反馈的方式决定着整个电路的工作性质。这里我们所关注的是电流由输出端流到输入端的电路（1～7）。

13.2.1 电流跟随器

讨论图13.2.1所示的电路。电阻R_f是反馈元件，反馈电流i_f流过它。输入电流是i_{in}，它可以从一个工作电极或光电倍增管引入。根据电量守恒（基尔霍夫定律），所有进入加和点S的电流之和必须是零，因为两个输入端之间通过的电流小到可以忽略，所以

$$i_f = -i_{in} \qquad (13.2.1)$$

根据欧姆定律，

$$\frac{e_o - e_s}{R_f} = -i_{in} \qquad (13.2.2)$$

并将（13.1.1）式代入，

$$e_o\left(1 + \frac{1}{A}\right) = -i_{in}R_f \qquad (13.2.3)$$

由于A值很大，括号中的值实际上等于1，故

$$e_o \simeq -i_{in}R_f \qquad (13.2.4)$$

因此输出电压与输入电流成比例，比例因子为R_f。这个电路称为电流跟随器或电流-电压（i/E或i/V）转换器。

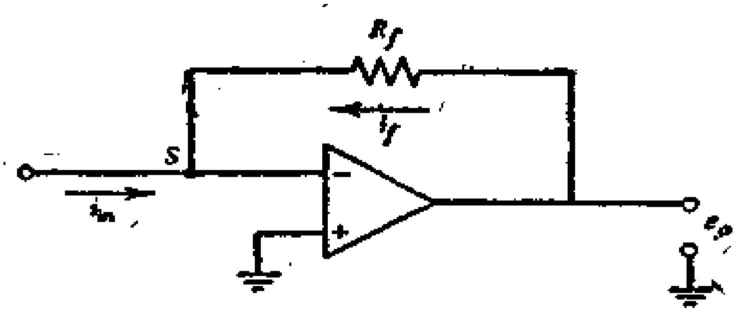


图 13.2.1 电流跟随器

加和点的电压e_s是$-e_o/A$，对于一个典型的组件它的值是$\pm 15\ V/10^5$或$\pm 150\mu V$。换言之，S是虚地点。它不是真正的“地”，因为没有直接的连接线，但是它与地有着实际上相同的电势。这个特点是很重要的，因为它能使电流转换成等效的电压而电流源维持在地电势。后面我们将利用这一优点组成恒电势仪。

与刚才所用的方法相比，还有一种更简单的分析这种电路的方法。我们知道，两个输入端实际上总是处于相同的电位，因此很直观地看出e_s就是虚地。由（13.2.1）式，我们可以立即写出

$$-\frac{e_o}{R_f}=i_{in} \tag{13.2.5}$$

这样一个最后的结果。

13.2.2 比例器/倒相器

图13.2.2的电路和电流跟随器的区别仅仅在于输入电流是由电压e_i通过一个输入电阻引入的。我们以前的分析完全不变，而现在可以用e_i/R_i代替（13.2.5）式中的i_{in}，因此

$$e_o=-e_i\left(\frac{R_f}{R_i}\right) \tag{13.2.6}$$

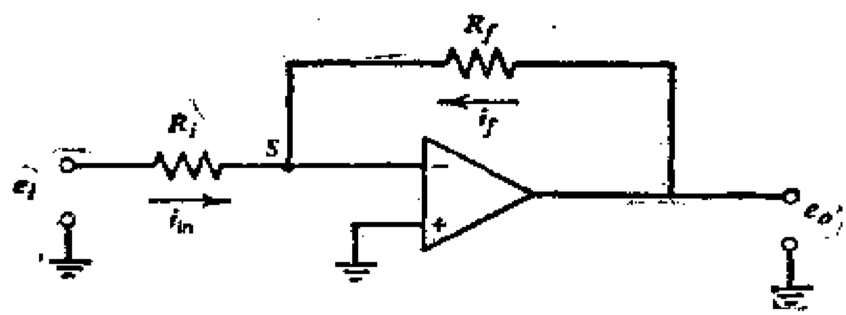


图 13.2.2 比例器/倒相器

所以这一电路是一比例器，很简单，其输出为反相输入乘以因子（R_f/R_i）。选择精密的电阻，（R_f/R_i）可以确立为任意所需要的值，而对于一个单级电路，实际的比率是～0.01和～200之间。当$R_f=R_i$时，电路是一个倒相器。

应当注意，电压源e_i必须能够提供输入电流i_{in}，于是整个电路的有效输入阻抗是R_i，其典型值是1到100kΩ。

13.2.3 加 法 器

图13.2.3中我们讨论这样一个电路，三个不同的电压源e_1，e_2和e_3通过各自的输入电阻将三个输入电流i_1，i_2，i_3施加到加和点S。

反馈电路同前。现在我们写出

$$i_f = -(i_1 + i_2 + i_3) \tag{13.2.7}$$

并且由于加和点是一个虚地点，

$$\frac{e_o}{R_f} = -\left(\frac{e_1}{R_1} + \frac{e_2}{R_2} + \frac{e_3}{R_3}\right) \tag{13.2.8}$$

或

$$e_o = -\left[e_1\left(\frac{R_f}{R_1}\right) + e_2\left(\frac{R_f}{R_2}\right) + e_3\left(\frac{R_f}{R_3}\right)\right] \tag{13.2.9}$$

因此输出是各独立比例输入电压之和。比例因子同样是由选择适当的电阻来确定的。如果所有的电阻都相等，我们就得到一个简单的反相加法器：

$$e_o = -(e_1 + e_2 + e_3) \tag{13.2.10}$$

注意，加法器的理论基础是在S点上电流的加和。这本身完全是可能的，因为S是一虚地点。

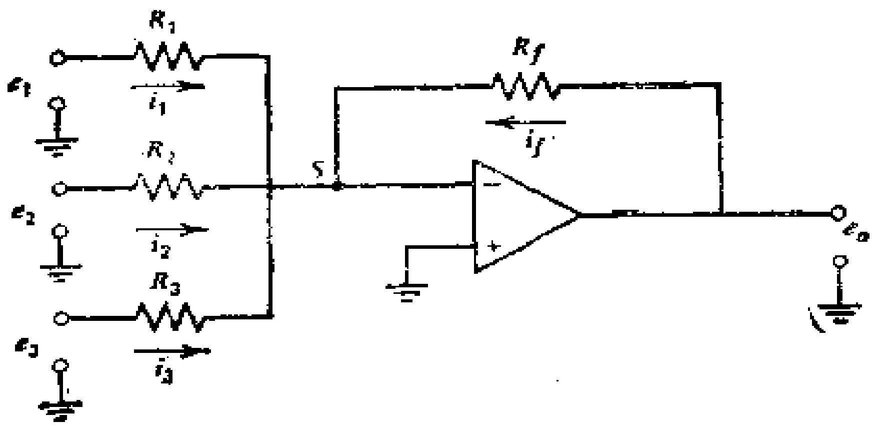


图 13.2.3 加法器电路

13.2.4 积 分 器

在图 13.2.4 中，我们讨论作为反馈元件的电容C。输入为电流i_{in}，方程式13.2.1仍然适用，S还是虚地点。因此代入(13.2.1)式，可以写成：

$$C\frac{de_o}{dt} = -i_{in} \tag{13.2.11}$$

或

$$e_o = -\frac{1}{C}\int i_{in}dt \qquad (13.2.12)$$

输出是一个与输入电流的积分成正比的电压，实际上此积分就是贮存在电容C上的电量。电流积分器在电量法和计时电量法实验中是很有用的。

通常，在开始新的测量之前，要使电容放电。图13.2.4中的复零开关就是起这种作用的。

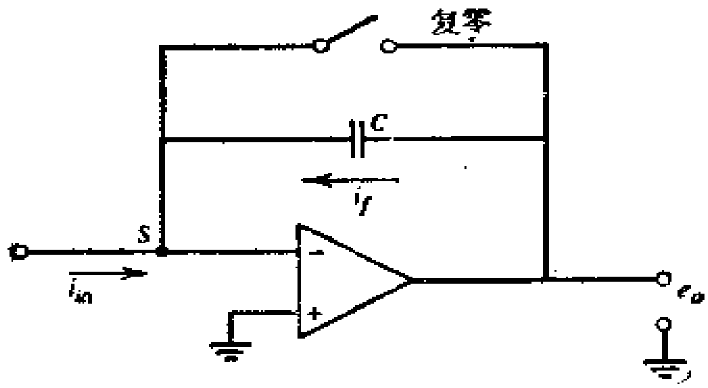


图 13.2.4　电流积分器

如果电量贮存到C上的时间比几秒钟长，我们务必使漏电的损失减至最小。漏电主要是通过电容器中的电介质和放大器的输入阻抗所造成的。我们可以通过选择特殊的电容器和选用很高输入阻抗的放大器来尽量的减小漏电。

输入电压可以用图13.2.5所示电路积分，在这个电路中，输入电流是由e_i通过电阻R引入的。方程式 13.2.12 仍然有效，我们可以将其代入得到

$$e_o = \frac{-1}{RC}\int e_i dt \qquad (13.2.13)$$

斜坡发生器是一种特殊类型的电压积分器，它的e_i是恒定值。如果从复零状态开始实验，那么

$$e_o = \frac{-e_i}{RC}t \qquad (13.2.14)$$

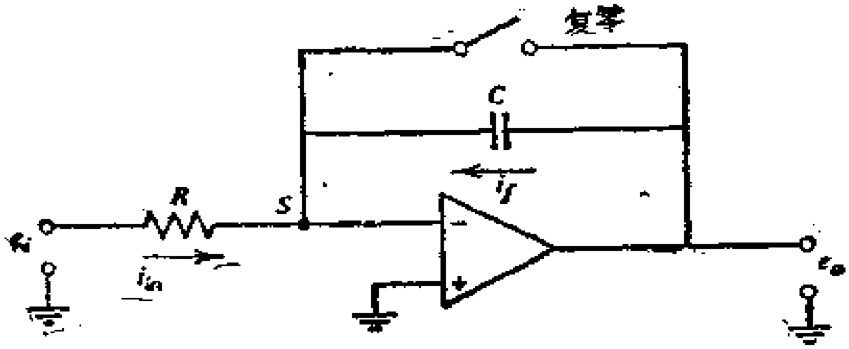


图 13.2.5 电压积分器

这样一个电路通常用来产生线性扫描实验的波形。扫描速度是由e_i, R和C的联合控制的；扫描方向是由e_i的极性所决定的。

13.2.5 微 分 器

在图13.2.6中可以看到一个输入电容和一个反馈电阻，它们分别通过电流i_{in}和i_f。我们照例从方程式13.2.1开始，并把电流取代得到，

$$\frac{e_o}{R} = -C\frac{de_i}{dt} \tag{13.2.15}$$

或

$$e_o = -RC\left(\frac{de_i}{dt}\right) \tag{13.2.16}$$

因此，输出是与e_i对时间的导数成比例的。

这种类型的电路用在电压-时间函数发生明显变化的情况下。然而实验数据的微分往往会引起信噪比的下降（习题13.5），因此通常应避免。

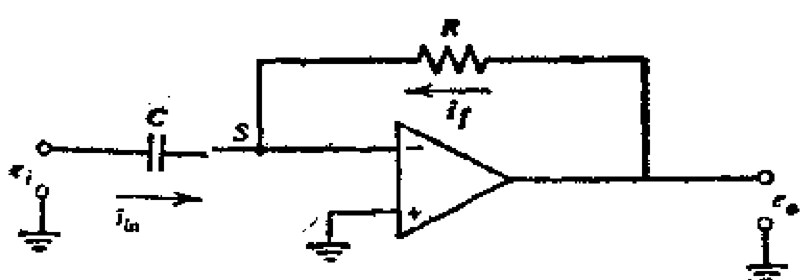


图 13.2.6 微分器

13.3 电 压 反 馈

取代由输出端馈回电流的一种方式是将部分输出电压返回到反相输入端，这样有稳定作用（1～7）。这些电路一般只需要很小的输入电流，它们特别适合于控制功能和测量电压。相形之下，基于电流反馈的电路通常更适合于进行上面所讨论的方式中的信号处理。

13.3.1 电压跟随器

图13.3.1组成一个重要的电路，它的全部输出电压都返回到输入端。我们引用（13.1.1）式来处理它，并且注意到 $e_s = e_o - e_i$；因此

$$e_o = -A(e_o - e_i) \qquad (13.3.1)$$

或

$$e_o = \frac{e_i}{(1 + 1/A)} \qquad (13.3.2)$$

由于A很大，

$$e_o \simeq e_i \qquad (13.3.3)$$

由于两个输入端实际上处于相同的电势，所以，也可以直观地得到这个结果。

因为输出与输入相同，所以此电路称为电压跟随器。它的功能是匹配阻抗。它提供一个很高的输入阻抗和很低的输出阻抗，因此它可以从一个不能给出较大电流的器件（如玻璃电极）接受输入，并对一个较大的负载（例如记录仪）提供相同的电压。电压跟随器

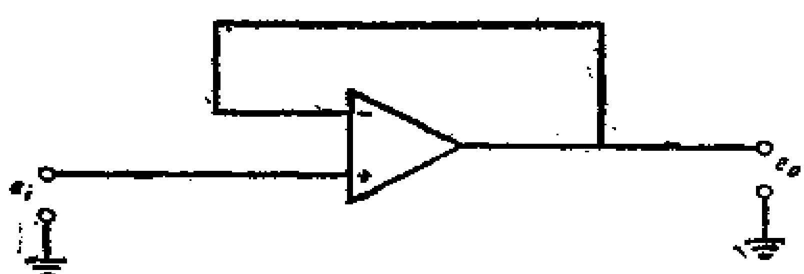


图 13.3.1 电压跟随器

可以作为一种对电压没有干扰的情况下测量电压的中间器件。

13.3.2 控制功能

我们来讨论一下图13.3.2所示的电路。施加一个输入电压，顶端相对于底端为 e_i。然而，反相输入端是虚地，因此较低的一端和 A 点对地都为 $-e_i$。放大器通过调节其输出来控制流过电阻的电流，使得这一条件得以维持。这样我们有了一个控制电阻网络中某固定点电压的方法，甚至这个电阻（或更普遍地说是阻抗）在实验过程中发生波动也是可以的。这正是我们在设计恒电势仪时所做的工作。

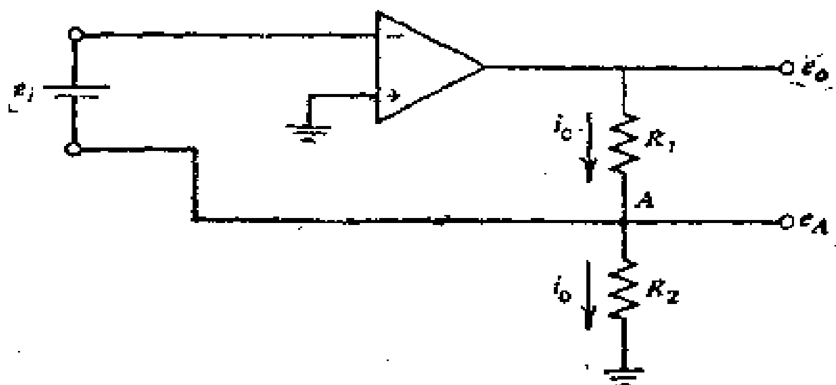


图 13.3.2 不受 R_1 和 R_2 变化影响的，控制 A 点电势的电路。注意反馈电路通过电压源 e_i，为简便起见，e_i 可表示为一电池组

由于通过 R_1 的电流也必然流经 R_2，总的输出 e_o 是 $i_o(R_1+R_2)$。由于 $i_o=-e_i/R_2$，

$$e_o=-e_i\left(\frac{R_1+R_2}{R_2}\right) \qquad (13.3.4)$$

这个基本的设计也可以用于控制流过负载的电流。讨论一下图13.3.3的电路，其中有一个任意的负载阻抗 Z_L。因为 A 点的电压是 $-e_i$，故流过电阻 R 的电流是 $i_o=-e_i/R$，它也流经负载，且与 Z_L 的值或它的波动无关。这种电路也可以作为恒电流仪使用，只是用电解池简单地代替负载阻抗（参见13.5节）。

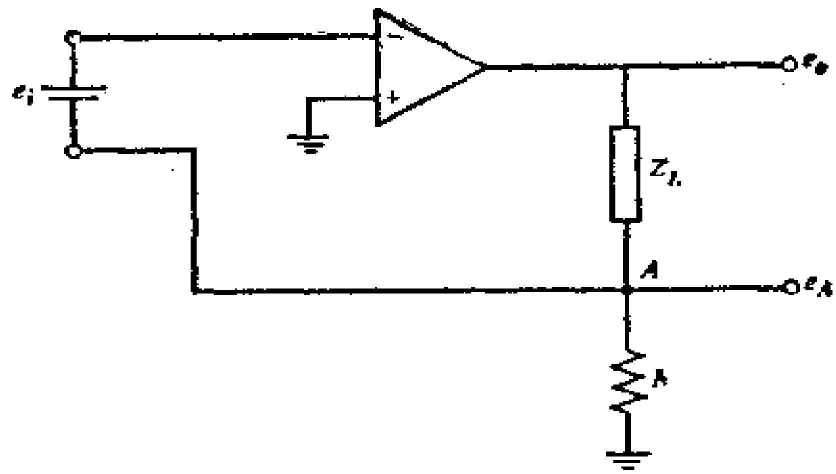


图 13.3.3 控制通过任意负载Z_L电流的电路

13.4 恒电势仪

13.4.1 基本原理[5~8]

根据电子学观点，一个电化学电解池可以看成图13.4.1a所示的等效电路中的阻抗网络，图中Z_c和Z_{wk}表示辅助电极和工作电极上的界面阻抗，溶液电阻分成R_Ω和R_u两部分，它们与电流通路中参比电极尖端的位置有关。这种表示法可以进一步简化为图13.4.1b。

假定我们现在把电解池引入图13.4.2的电路。如果电解池与图

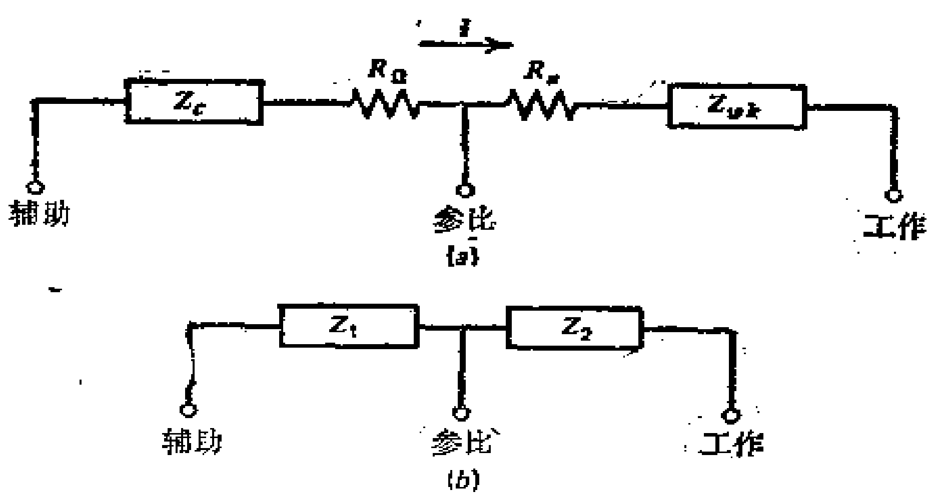


图 13.4.1 把电解池视为三电极连接的阻抗网络的图示

13.4.1*b* 中的网络等效，那么我们可以立即看出这总的电路与图13.3.2中的控制体系是非常相似的。放大器控制流经电解池的电流，使得参比电极对地的电势为 $-e_i$。由于工作电极接地，

$$e_{wk}(\text{相对参比})=e_i \tag{13.4.1}$$

这与Z_1和Z_2是否波动无关。

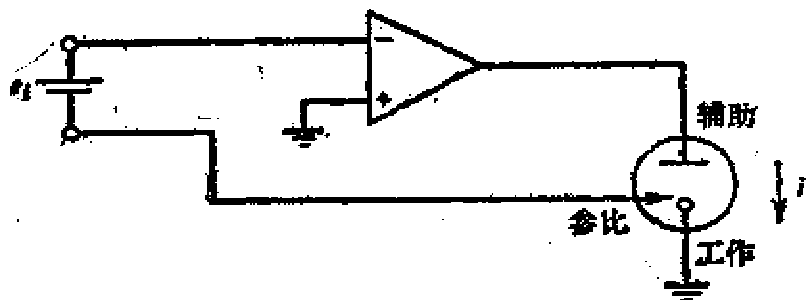


图 13.4.2　基于图13.3.2控制电路的简单恒电势仪

图13.4.1表明，在控制电压e_{ct}(相对地)中包括了溶液中总电压降的一部分iR_u。这个未补偿电阻的存在，使电路不能精确地控制工作电极相对于参比电极的真实电势，但是在许多情况中，通过仔细地放置参比电极而使iR_u可以小到能够忽略的程度（见1.3.4节）。通常，未补偿电阻是分析实验结果时的一个主要因素，我们将在以后进一步叙述。

13.4.2　加法式恒电势仪[5~8]

图13.4.2的恒电势仪说明了电势控制的基本原理，并将同其它一些设计一样的确能完成控制任务。它的缺点是其对输入的要求。首先，没有一个输入端是真正接地的，因此用于控制电势提供波形的函数发生器必须具有差分浮动输出，大多数波形源都不符合这样的要求。

还要考虑所需要控制函数的形式。例如，假设我们要做一个从-0.5V开始扫描的交流极谱实验。e_i所需的波形示于图13.4.3中。它是一个复杂的函数，不能简单地得到。我们必须把一个斜坡函数，一个正弦扰动和一个恒定的偏置加在一起来合成此波形。通常，电

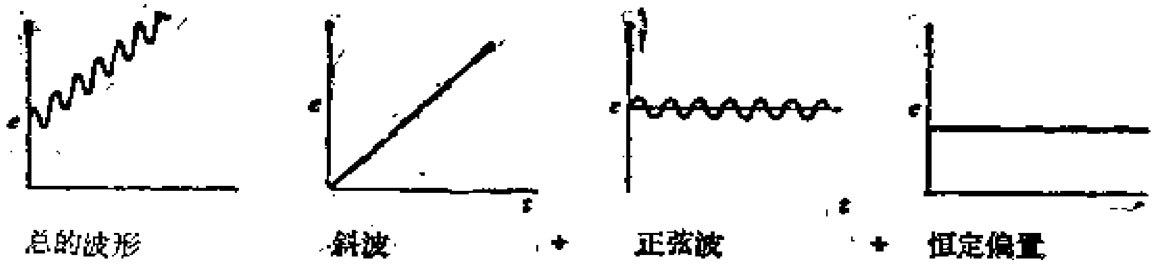


图 13.4.3　一个复杂波形的合成。为了清楚起见，正弦波的幅值相对于通常所用的值夸大了，而频率压低了

化学波形的确是几个简单信号的合成，因此我们需要一个一般的装置，以接受并加和恒电势仪本身的基本输入。

图 13.4.4 所示加法式恒电势仪补救了上述控制电路的两个缺点，并且它是一种最广泛应用的设计。由于进入加和点 S 的电流必须是总和为零，

$$-i_{ref}=i_1+i_2+i_3 \tag{13.4.2}$$

且因 S 是虚地点，

$$-e_{ref}=e_1\left(\frac{R_{ref}}{R_1}\right)+e_2\left(\frac{R_{ref}}{R_2}\right)+e_3\left(\frac{R_{ref}}{R_3}\right) \tag{13.4.3}$$

应当注意，如前所述的 $-e_{ref}$ 是工作电极相对于参比电极的电势。因此，电路使得工作电极维持在一个等于各输入电压加权和的电势。通常所有的电阻值都相等，故有

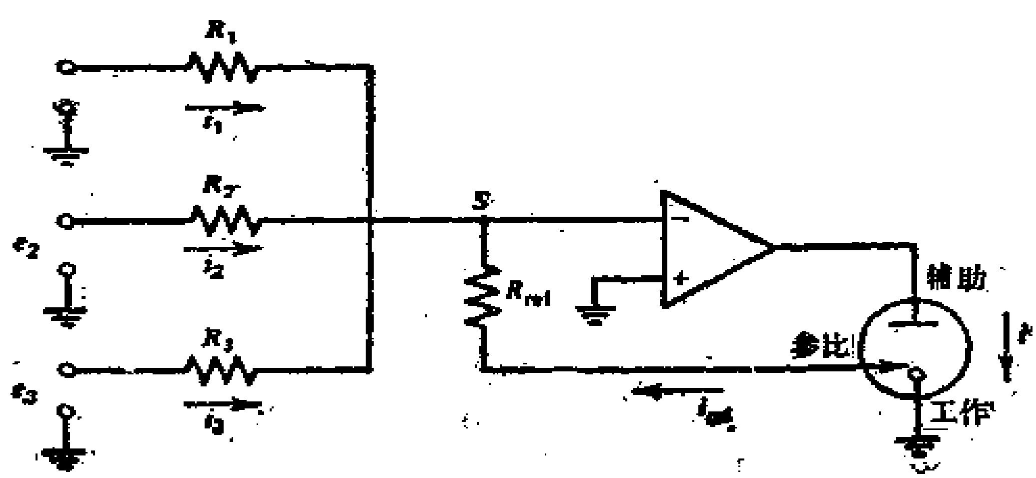


图 13.4.4　基本的加法式恒电势仪

$$e_{wk}(\text{相对参比}) = e_1 + e_2 + e_3 \qquad (13.4.4)$$

输入信号的加和装置能使复杂波形简单地合成，并且每一个输入信号都独立地相对于电路的“地”点。任何适当数量的信号都可以在输入端相加，对每一个信号只是需要简单地用一个电阻引入加和点即可。

13.4.3 加法式恒电势仪的改进[5-8]

图13.4.4的设计有三个明显的缺点：(a) 参比电极必须供给加和点一个较大的电流 i_{ref}；(b) 没有测量流过电解池电流的装置；(c) 电解池所需功率的来源仅仅是来自运算放大器的输出。图13.4.5是克服这些缺点的一个恒电势仪的示意图，这是一个很通用的设计。

电压跟随器引入反馈环中，使参比电极不会由于电流馈入加和点而承载。跟随器的输出 e_F 也可用于外接一个记录装置，它是一个 $-e_{wk}$ 的（相对参比）方便的连续监测器。

工作电极现在馈入一个输出与电流成比例的电流跟随器。应该

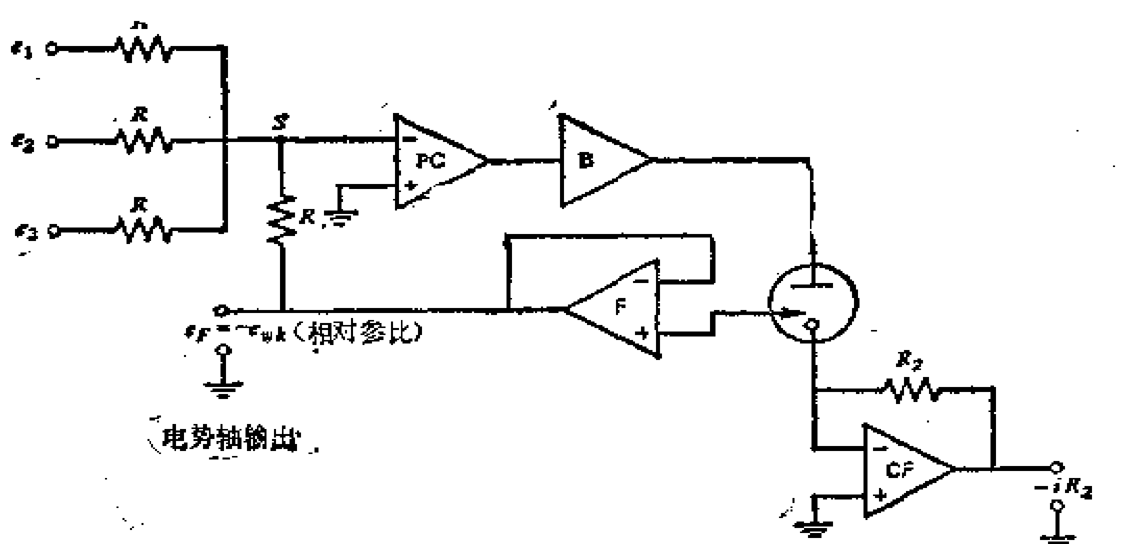


图 13.4.5 基于加法式控制放大器 (PC) 的完整恒电势体系。扩展器 (B) 可以用于增加可用的输出电压。如果要增大可用的电流，必须对维持电解池总电流的电流跟随器 (CF) 加上第二个扩展器

注意，电流跟随器使工作电极保持在虚地点，这是体系工作的基本条件。

提高功率是通过在输出环中引入功率扩展器来达到的。扩展器简单地是一个同相放大器，通常它是低增益的，与运算放大器相比，它能输出较大的电流或较高的电压或两者兼备。由于它是同相的，我们可以把它认为是运算放大器的外延，因此组合的总开环增益是 $A=A_{OA}A_B$，其中运算放大器的开环增益是 A_{OA}，扩展器的开环增益是A_B。于是（13.1.1）式可直接应用，并且反馈原理的应用也如前所述。

13.4.4 双恒电势仪[5,9,10]

一些电化学实验，象涉及到旋转环-盘电极的那些实验，需要同时控制两个工作界面。能满足这一要求的装置称为双恒电势仪。

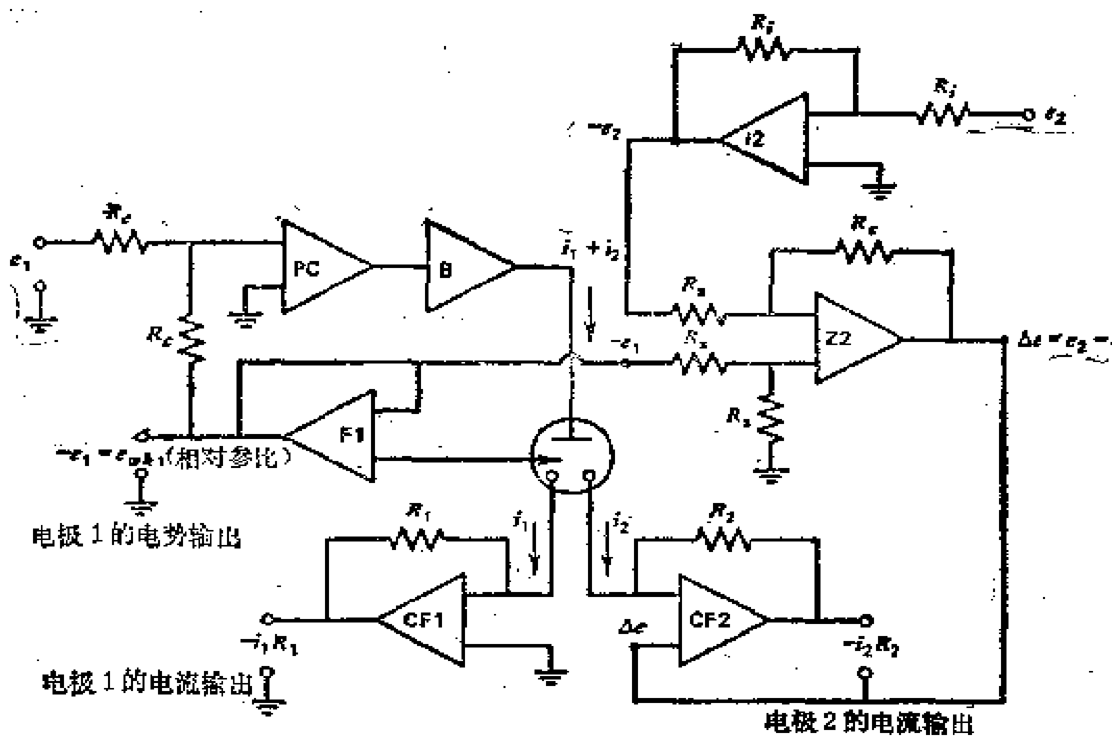


图 13.4.6 基于加法器概念的双恒电势仪。左边完全是图13.4.5的体系，它控制电极1。右边是控制电极2的网络。为使两个电极能流过大的电流，可以对CF1和CF2加扩展器

常见的方法示于图13.4.6。一个电极完全由前一节中所讨论的方式来控制，这个电路表示在图的左半部。第二个电极是由右半部中的一些元件控制的。这里有一个电流跟随器（CF2），它的加和点与“地”保持某一电压差Δe，这是因为它的同相输入端与地的电压差是Δe。这个电路的作用是用第一个电极作为第二个电极的参考点。我们可以把第一个电极调到相对于参比电极任意所要求的电势e_1，于是第二个工作电极相对于第一个电极的电势偏离$\Delta e = e_2 - e_1$，e_2是第二个电极相对于参比电极的电势。辅助电极通过电流i_1和i_2的和。

13.5 恒电流仪

控制流过电解池的电流比控制一个电极上的电势简单，因为在这个控制电路中仅仅涉及电解池的两个组元，即工作电极和辅助电极。在恒电流实验中，我们感兴趣的常常是工作电极相对于参比电极的电势，通常所附加的电路是为了测量它，而对它没有控制功能。

用我们上面讨论的运算放大器电路[5~7]，可以得到两种不同的恒电流仪。图13.5.1所示装置非常象13.3.2节中讨论的比例器/倒

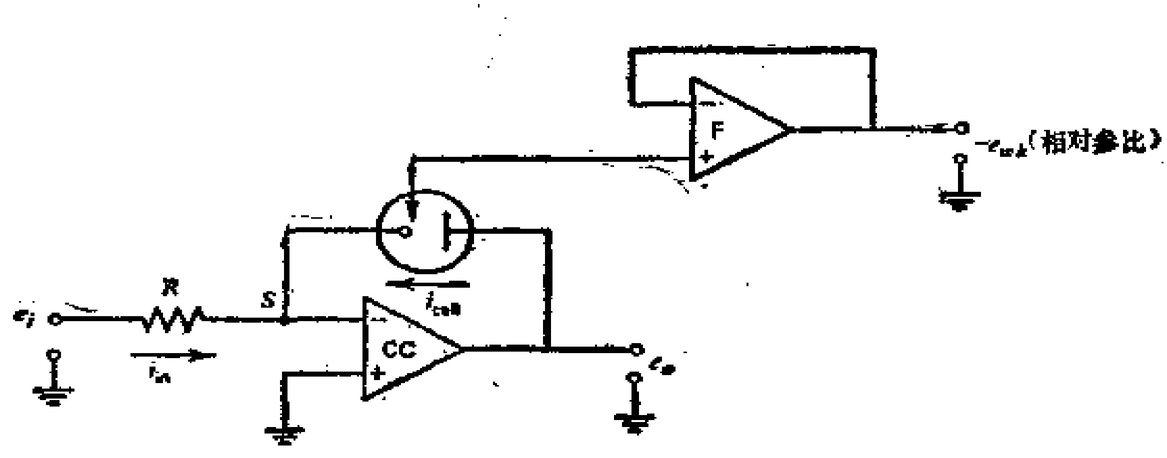


图 13.5.1 基于比例器/倒相器电路的简单恒电流仪

相器。电解池代替了反馈电阻R_f，在S点把电流加和，我们得到。

$$i_{cell} = -i_{in} = \frac{-e_i}{R} \tag{13.5.1}$$

因此，电解池电流由输入电压支配。输入电压可以是恒定的或以任意方式变化的，而电解池电流将跟随它变化。

这种设计使工作电极处于虚地，这一特点对于参比和工作电极之间的电势差的测量是便利的。电压跟随器F给出参比电极相对于地的电势，即$-e_{wk}$(相对于参比)。比较图13.5.1和图 13.4.1 可以看到，跟随器的输出中包含有其值等于$i_{cell}R_u$的未补偿电阻的贡献。

输入网络可以通过在加和点添加电阻而扩展成一个体系，它以加法器的形式使电解池的电流等于各输入电流之和。正如图13.5.1中所看到的，每一个输入电压源都必须有供给电解池电流的能力。这个要求对于打算应用高电流的体系可能会产生问题。

此时，图13.5.2所示恒电流仪可能较为有用，它的基础是图13.3.3的设计。随意的阻抗Z_L已经被电解池代替。流经电解池的电流是

$$i_{cell} = \frac{-e_i}{R} \tag{13.5.2}$$

这个电流不需要由电压源e_i供给。该电路的一个缺点是工作电极与“地”差$-e_i$，因此工作电极相对参比电极的电势必须差分测量。

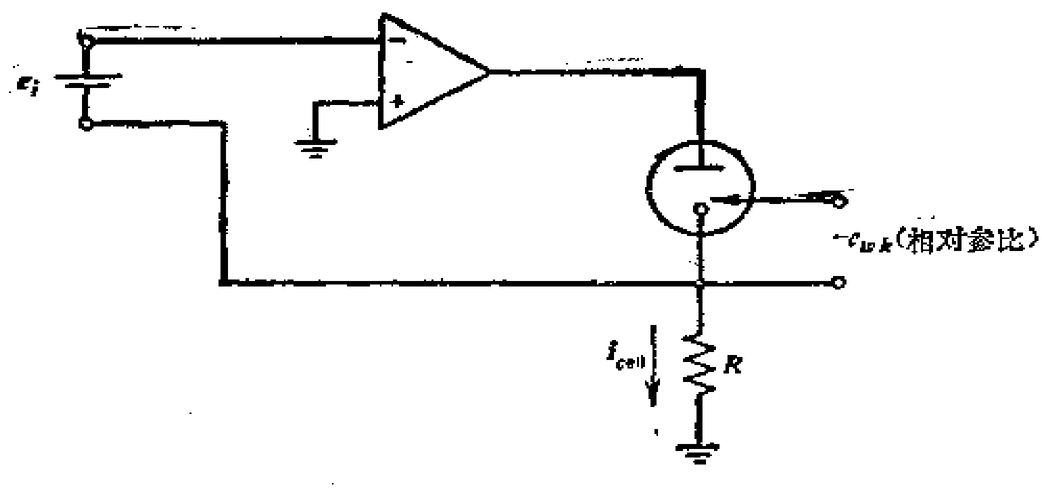


图 13.5.2 基于图13.3.3电路的恒电流仪

此外，输入电压e_i是前面图13.4.2所讨论过的，是一个没有灵活性的东西。

13.6 电势控制的难点

前面几节概述了电势控制的原理，但是它们并不能作为实践的指南。现在我们想探讨一些在实际体系测量中可能遇到的困难。这些问题大部分属于涉及快速测量或长时间通过大电流的实验，例如整体电解。

13.6.1 溶液电阻的影响(5~7,11~16)

补偿和不补偿溶液电阻对这些实验的影响是相当大的，它涉及某些原则。首先应注意的是，这两类实验都在某种形式上涉及到大的电流。由于电极面积大及高效的物质传递，在整体电解中，有长时间的大电流流过。在快速暂态实验中，会遇到高的电流脉冲，这是因为在测量过程中的某些时间，dE/dt 很高。至少还有一个电流的容性成分。例如，假设我们要在一个有着2μF界面电容的电极上，在1μsec内施加一个1V的阶跃。这个期间的平均电流是2μC/μsec或2A。这个峰电流应该说是很高的。

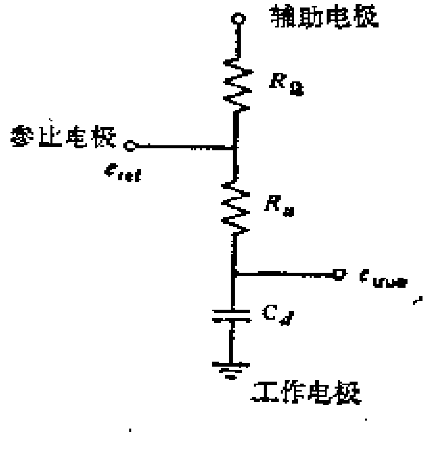
因此在这两种类型的实验中，恒电势仪必须有足够的功率储备。这种仪器必须能提供所需要的电流（即使电流仅仅是瞬间的需要），并且必须能驱使这样的电流流过电解池。在高电流的情况下，恒电势仪的输出电压大部分要降于溶液电阻$R_\Omega+R_u$上，并且需用电压很容易超过100V。

每当电流流过的时候，总是有由于未补偿电阻而产生的电势控制误差。它是前面提到过的iR_u。如果有阴极电流流过，真实的工作电极电势将比它的名义值更正。而对阳极电流则相反。当可观的电流流过时，甚至象1到10Ω这样小的R_u值也可能产生较大的控制误差。这就是为什么大规模的电合成通常不采用恒电势方法的原因之一。在这个例子中，控制电流密度可能是更有意义的。

在一个快速实验中，控制误差可能是一个瞬时的问题，它仅仅

在高电流流过的短暂的时间内存在。讨论在图13.6.1 *a* 所示等效电路上的一个阶跃实验，在此等效电路中仅有一个表示工作界面上双层的电容。即使存在一个理想的控制电路使 e_{ref} 产生瞬时阶跃（例如从OV），但在真实电势e_{true}下也会滞后，因为当双层充电时iR_u不是零。实际的关系式（见习题13.8）是

$$e_{true}=e_{ref}(1-e^{-t/R_uC_d}) \tag{13.6.1}$$



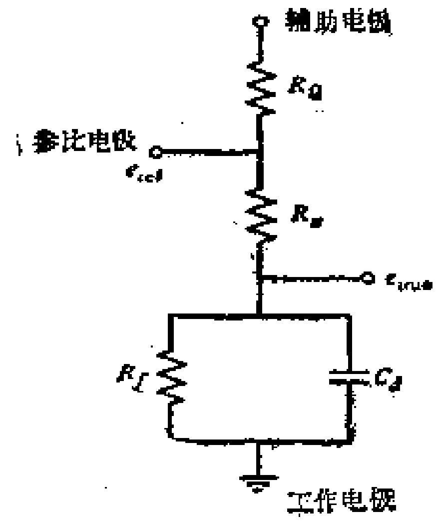


图 13.6.1 简单的模拟电解池。(*a*) 非法拉第体系：C_d是双层电容，R_u+R_Ω是溶液电阻，其中R_u是经过补偿的。(*b*) 法拉第电流通过R_f，以及非法拉第电流流过C_d的体系

e_{true}和e_{ref}之间的相互关系如图13.6.2所示。当C_d完全充满，电流降为零时，最终e_{true}可以达到e_{ref}。然而，在工作界面上电势是按指数上升的，它是由电解池的时间常数R_uC_d控制的。这个时间常数限定了电解池可以接受有意义的扰动的最短时间域。如果法拉第阻抗与C_d并联，图形不会出现明显的改变，但是此时e_{true}决不会等于e_{ref}，因为电流总是会通过z_f漏掉并产生控制误差 iR_u。这个误差可能是重要的，也可能是不重要的，这取决于 i 和R_u的大小（见习题13.9和图13.6.1 *b*）。

这些原则表明，不管控制电路的高频特性如何，只有当电解池的时间常数比测量的时间标度小时，暂态实验才是有意义的。

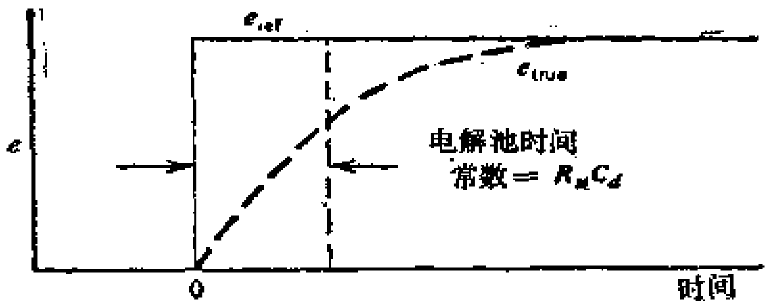


图 13.6.2 表示电解池时间常数对施加瞬时阶跃后真实工作电极电势上升的影响的示意图

13.6.2 电解池的设计和电极的放置[11,13,15]

减小时间常数 R_uC_d，至少可以有三种方式：（a）通过增加支持电解质浓度或溶剂极性，或者通过降低粘度等方法来提高介质的导电率，从而可以减小总电阻$R_\Omega+R_u$。（b）可以缩小工作电极的尺寸，从而成比例地减小C_d。（c）可以移动参比电极尖端的位置，使其尽可能地接近工作电极，这样在总电阻 $R_\Omega+R_u$ 保持相同的情况下，使R_u在其中占较小的比例。所有这些步骤都应考虑它的某种应用，尽管(a)和(b)可能由于实验的其它原因而受到限制。例如，体系的化学组成可能支配着介质的性质，并且由于电极制作的原因，也可能明显地限制着工作电极的尺寸。

当高的电流通过电解液时，电解液相不是一个等电势体。因此，工作电极和溶液之间的界面电势差沿工作电极表面各处都不相同，所以可以想象到界面上电流密度并非均匀。通常，离辅助电极最近的工作电极上的点，电流密度较高。非均匀电流密度意味着有效工作面积比电流绝对值所关联的实际面积要小，显然，这一情况对于理论及实验相关联的大部分工作是不适合的。

补救方法是通过设计电解池，使通过工作电极上所有点的电流都相等。在这方面，工作电极和辅助电极的设计和位置上的对称性是很重要的。（见10.2.3节。）

工作电极和辅助电极之间的电阻直接决定着恒电势仪所要求的

功率的大小，以及必须通过冷却才能散失整体电解中电阻的加热作用。这种电阻可以由缩短电极之间的距离和除去影响电流流过的障碍物（象多孔玻璃和其它隔板）来减小。减小的程度要照顾到两个方面，既希望对辅助电极尽可能地化学隔离，又需要满足工作表面上均匀电流密度的空间关系。

对于一个所要求的实验设计电解池，是一项需要许多因素最优化的工作。我们这里仅仅指出一些重要的原则，感兴趣的读者可参考这方面的专门文献。

13.6.3 电阻的电子学补偿[5,7,12~16]

如果我们已知未补偿电阻造成的电势控制误差等于 iR_u，那么通过在恒电势仪输入端加入一个与电流成比例的校正电压来作一些校正是合适的。假如幸运的话，可能用一个等于R_u的比例因子，就不会产生电势控制误差。这种想法是正反馈补偿线路的基础，图13.6.3电路中执行的就是它的最通用的型式。

除了把电流跟随器连到电势控制放大器的新反馈回路外，这个体系与图13.4.5改进的加法式恒电势仪是相同的。调节电位器使电

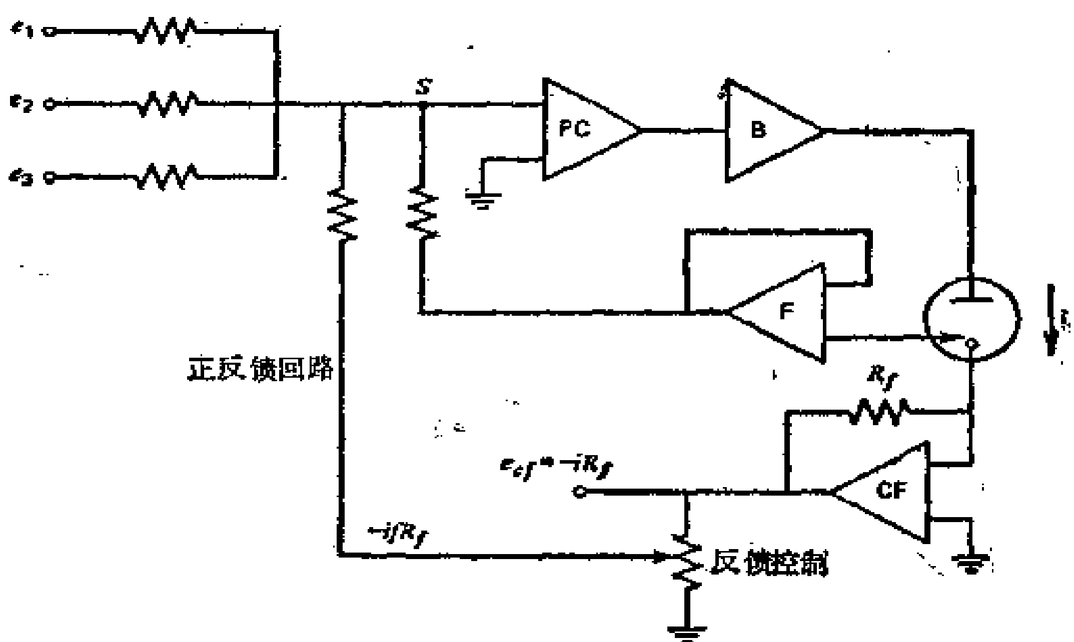


图 13.6.3 带有正反馈补偿的加法式恒电势仪

流跟随器输出的一部分 f 引入到输入网络，因此反馈电压是 $-ifR_f$。

根据13.4.2节的讨论，此时工作电极的电势是❶

$$e_{wk}(\text{相对参比})=e_1+e_2+e_3-ifR_f \qquad (13.6.2)$$

相对于参比的真实工作电极电势是

$$e_{true}=e_1+e_2+e_3-ifR_f+iR_u \qquad (13.6.3)$$

它与所要求的信号输入之和 $e_1+e_2+e_3$ 的差就是控制误差 $i(R_u-fR_f)$。反馈回路的作用是通过 fR_f 的量减小了未补偿电阻。

这些讨论说明，我们有可能确定一个正好等于 R_u 的 fR_f 值而达到完全的补偿。讨论也表明，几乎任何程度的未补偿或过补偿都是可能有的。

实际上这种电路是有问题的，因为电解池的各组元和控制回路中的各放大器会引起相移。这样，在所施的校正信号、校正的确定和所施加校正的检测中都会出现明显的时间滞后。这些延迟会造成整个反馈体系对输入讯号 $e_1+e_2+e_3$ 变化的过校正。过冲和振荡就是这种效应的证明。更严重时，恒电势仪将引入高频振荡并因此完全失去对电解池的控制。由于一些尚不明了及这种处理过于烦琐等原因，大部分恒电势仪是要求一些未补偿电阻以维持其稳定性，而完全补偿通常是不实际的。

此外，在得到 R_u 值时也有问题，它可以用交流实验测出，但是在大多数情况中它是未知的。解决这个问题的一般途径是将电极电势调置在没有法拉第过程的数值，并且调节电位器使 f 值增加，直到恒电势仪振荡。然后将此值减小到临界点以下大约10～20%，使稳定性重新建立。通常假设临界 f 值相应于完全补偿，然而这个临界点可以高于也可以低于完全补偿，这要看整个体系的电子学性质。因此应用这一方法时必须小心。

这一课题的细节，以及补偿的其它办法的详述。在几篇好的评论中给予概括[12,13,15,16]，在实验中需要补偿的读者可以查阅它们。

---

❶ 应当注意，对此处的讨论 i 维持我们通常的定义。阴极电流为正值。

13.7 数字式仪器

尽管大多数电化学仪器本质上是模拟性质的，但计算机（包括微处理机）在电化学数据的采集和分析中还是起着很大的作用[5,17~20]。它们对实验的执行和控制，有很大的适应性和变通性，毫无疑问，人们将会越来越广泛感到计算机所起的作用。事实上，它意味着与数据处理设备更相适应的新型的完全数字式的电化学仪器将会产生，但是至今这方面的进展还不大。

计算机完成的最好的任务之一是合成复杂波形。在9.8节中已经叙述过一个很好的例子。图9.8.2 *f* 中的波形若在模拟域中合成是十分困难的[18,19]。另一个例子是图5.8.8所示的示差脉冲极谱的理想电势程序。模拟产生这种函数通常是把一个慢的斜坡加到所需要的电压脉冲上。这样dE/dt值永不为零，总有一个充电电流来自信号源。与微处理机组合的示差脉冲测量的较新仪器有着较理想的波形。这些电势程序是在数字存贮器中作为数字阵列而产生，然后阵列的数字依次引入数字－模拟（D/A）转换器[21,22]，该转换器产生与输入数字成比例的模拟电压。此后这一模拟电压以我们所讨论过的方式施加到普通的恒电势仪中。

计算机也被用于各方面实验的控制同步，简化操作，以及对操作错误进行预示，防止或报警。这些功能在作为常规分析的仪器中被广泛地应用。

电化学响应，诸如电流或电量，基本上是连续的，但是它们经常被表示成存贮器中的一系列数字。例如，表征电流的电压（在i/E转换器的输出端）可以按某些固定的间隔数字化。这可以通过把电压引入一个模拟-数字（A/D）转换器来完[21,22]成，A/D转换器（当接受一个起始信号时）在它的输出端得到一个与输入电压成比例的数字，然后此数字由计算机贮存。现在用的小型计算机可以用这种方式以～10kHz到1MHz的速度接受一个数据点。更快的速度可以用暂态记录仪得到，它基本上就是一台快速A/D变换器，并且把存贮器逻辑地连成一体。信号被数字化并贮存到存贮器内，

然后它可以用适合于计算机的速度由计算机从存贮器中读出。数字示波器是暂态记录仪的一种类型。

数字数据的采集可以提供高的精度，并且通过自动信号记数，对单次暂态过程提供很大的测量范围。然而，通常用它是为了得到在计算机中分析数据的效益。曾用过很复杂的图式[17~20]，9.8节中讨论过的富里叶分析是一个很好的例子。在较新的电分析仪器中，作为标准软件已装入了许多灵活的程序，例如扣除基线，与标准曲线比较响应，计算未知浓度，鉴别峰值，以及将结果改变比例作图等等。

13.8 参考文献

1. H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, "Instrumentation for Scientists Series," Module 2, "Control of Electrical Quantities in Instrumentation," W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, Calif., 1973, Chap. 5.
2. *Ibid.*, Module 3, "Digital and Analog Data Conversions," Chap. 2.
3. A. J. Diefenderfer, "Principles of Electronic Instrumentation," 2nd ed., W. B. Saunders, Philadelphia, 1979, Chap. 9.
4. J. G. Graeme, G. E. Tobey, and L. P. Huelsman, Eds., "Operational Amplifiers—Design and Applications," McGraw-Hill, New York, 1971.
5. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, "Experimental Electrochemistry for Chemists," Wiley, New York, 1974, Chap. 5.
6. D. E. Smith, *Electroanal. Chem.*, 1, 1 (1966).
7. R. R. Schroeder in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry," J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 10.
8. W. M. Schwarz and I. Shain, *Anal. Chem.*, 35, 1770 (1963).
9. D. T. Napp, D. C. Johnson, and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, 39, 481 (1967).
10. B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1117 (1969).
11. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, *op. cit.*, Chap. 3.
12. D. E. Smith, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2, 247 (1971).
13. J. E. Harrar and C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, 35, 47 (1973).
14. D. Garreau and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 86, 63 (1978).
15. D. Britz, *ibid.*, 88, 309 (1978).
16. D. K. Roe in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry," P. T. Kissinger, Ed., Marcel Dekker, New York, in press.
17. See, for example, J. S. Mattson, H. B. Mark, and H. C. MacDonald, Eds., "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry," Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 11 (by R. A. Osteryoung), Chap. 12 (by D. E. Smith), Chap. 13 (by S. P. Perone), Chap. 1 (by P. R. Mohilner and D. M. Mohilner), Chap. 2 (by H. C. MacDonald, Jr.), Chap. 4 (by R. F. Martin and D. G. Davis), and Chap. 6 (by A. A. Pilla).

18. S. C. Creason, J. W. Hayes, and D. E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 47, 9 (1973).
19. D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 48, 221A, 517A (1976).
20. J. W. Hayes, D. E. Glover, D. E. Smith, and M. W. Overton, *ibid.*, 45, 277 (1973).
21. H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, *op. cit.*, Module 3, Chap. 4.
22. A. J. Diefenderfer, *op. cit.*, Chap. 11.

13.9 习　　题

13.1 讨论一个输入导线反接，使反馈回路接到同相输入端的电压跟随器电路。导出输出电压e_o与输入电压e_i关系的公式。在任何条件下（例如任意频率），e_o都有意义吗？假设放大器处于平衡状态，而e_i突然正向变化，若给定一个e_o对e_i响应的有限延迟，e_o会又达到一个新的平衡值吗？对于常规的电压跟随器回答这些同样的问题。现在你是否清楚为什么反馈要接到反相输入端？

13.2 设计一个将两个输入信号之和积分的运算放大器电路。在此，只要求一个放大器。

13.3 假如你想要一台能在任意点停止扫描，并保持恒定输出直到扫描重新恢复的斜坡发生器，你应该怎样安装这样的装置？

13.4 电流跟随器常常将一电容与反馈电阻并联，它的作用是什么？效果如何？

13.5 假如有一个信号频率为$\omega/2\pi=10$Hz和噪声频率是$\omega/2\pi=60$Hz的输入信号，例如

$$e_i=10\sin 2\pi(10)t+0.1\sin 2\pi(60)t$$

e_i的信号-噪声比是多少？通过模拟微分，该比率下降到什么程度？计算由于积分对它的改善情况。无论对微分还是积分是否有一个最佳的RC乘积？

13.6 讨论图13.4.5加法式恒电势仪。在加和点和扩展级的输出端之间加一个电容，会有什么影响？通过讨论加和点的电流解释这一影响的机理。什么时候这种接法可能有用？

13.7 证明图13.4.6中放大器Z1和Z2使CF2的同相输入端处于电压e_2-e_1。问CF2的输出是多少？

13.8 对于图13.6.1a所示模拟电解池，导出当e_{in}由0V阶跃到任意值时，流过电流的公式。由你得到的结果导出方程式13.6.1。

13.9 对于图13.6.1b所示模拟电解池，导出当e_{ref}由0V阶跃到任意值时，流过电流的公式。推导出参比电极和工作电极之间经过R_u降校正后的真实电势差的方程式。电解池时间常数还是控制e_{true}上升的因素吗？

13.10 假如图13.4.5中的电流跟随器的输出在一个大的电流负载下达到其电压极限值时，此时工作电极电势将会怎样？假定在一个电势阶跃过程中发生了这种情况，工作电极和参比电极之间的真实电势差的上升会受到什么影响？

13.11 另一种恒电势仪电路在图13.9.1中示出。解释它的工作情况。它基于那一种简单的放大器电路？对照图13.4.2的简单电路和图13.4.4的加法器的设计评价它的优缺点。在此电路基础上设计一个与图13.4.5等效的恒电势体系。

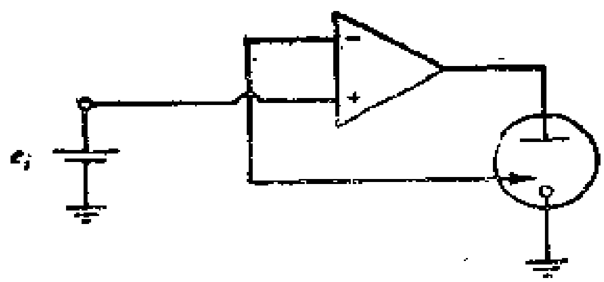


图 13.9.1 另一种恒电势电路

第十四章　光谱和光化学实验

近年来，人们对于那些用一般电化学变量，如电流、电量和电势以外的实验来研究电极过程，产生了极大的兴趣。这种工作的部分动机是提供一些途径来取得纯电化学实验所得不到的电化学体系的信息。这种兴趣的另一些企图是要用一些刺激物，诸如光子，去影响电极反应。这两者都取得很大的进展，并且在许多电化学研究的活动领域中得到了地位。

在本章中，我们将探讨光谱电化学和光电化学中较为重要的一些课题。前三节涉及用各种光谱技术研究电极体系的一些方法，而后三节是有光子实际参加到所研究的电极过程中的一些实验。由于这里涉及到非常庞杂的材料，我们不可能钻研得很深。我们将扼要地概述一些基本原理，讨论某些典型的实验设备，并且略述每一种情况中可以得到的化学信息的类型。较为全面的评述可以在引用的文献中得到。

14.1　光学光谱电化学

14.1.1　透 射 实 验

看来最简单的光谱电化学实验是把光束直接通过电极表面，如图14.1.1所示，并测量在电极过程中产生和消耗的物质引起的吸收率的变化。图 14.1.2 是描述能够进行此种实验的两种类型的电解池。

显然，其前提是要有光学透明的电极(OTE)。曾经报导了一些OTE的类型[1-7]。它们可以是半导体薄膜(例如SnO_2或In_2O_3)，也可以是沉积在玻璃、石英或塑料基底上的金属(如Au或Pt)；还有，它们也可以是细丝网“微型栅”，每厘米大约有几百根丝。膜是很平

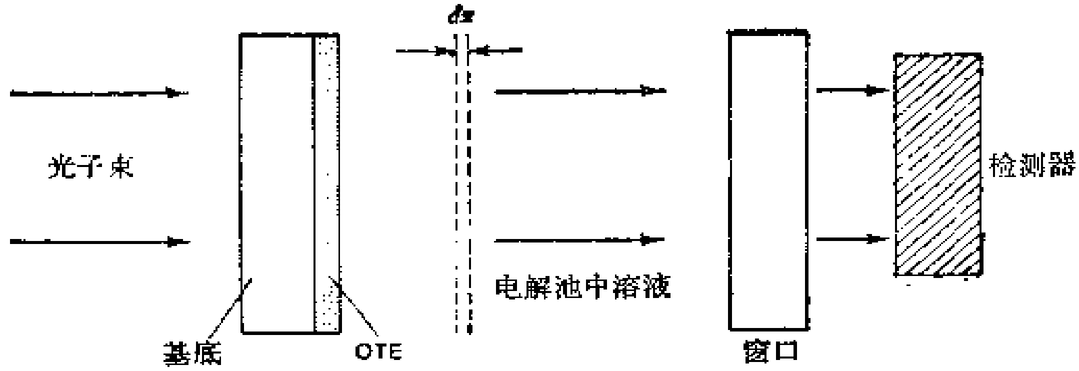


图 14.1.1 透射光谱电化学的实验装置示意图

且均匀的电极表面，而微型栅则不是平的，它是由不透明的本体金属和透明的孔构成的交替区域的结构。此外，当电化学实验的特征时间足够长，以致扩散层之厚度比这些小孔的尺寸要大得多时，微

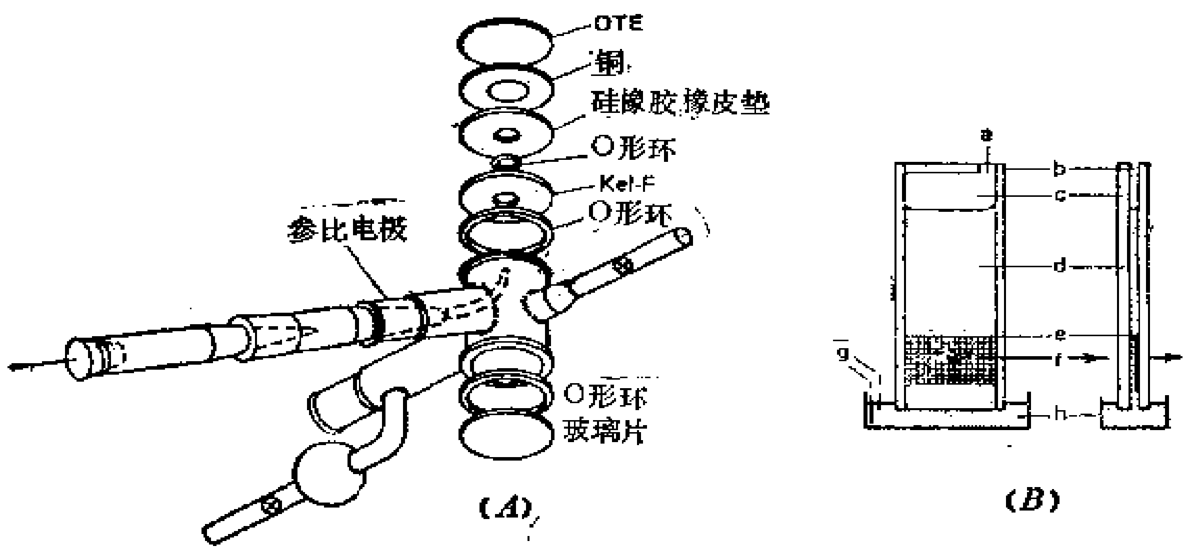


图 14.1.2 透射光谱电化学中的电解池。(*A*) 用于半无限线性扩散实验的电解池。光束沿竖轴通过。〔引自N. Winograd and T. Kuwana, *Electroanal. Chem.*, 7,1(1974).〕(*B*) 光学透明的薄层体系：正视及侧视图。(a) 更换溶液的吸入点；(b) 聚四氟乙烯顶部隔板；(c) 1×3英寸显微镜载片；(d) 被测溶液；(e) 全微型栅，1cm高；(f) 光束轴；(g) 参比电极和辅助电极；(h) 装有被测溶液的杯子〔引自W. R. Heineman, B. J. Norris, and J. F. Goelz, *Anal. Chem.*, 47, 79(1975).〕

型栅就有平板电极的行为。这样附属于电极的扩散场是一维的，且断面积等于包括空孔在内的整个电极的投影面积[8,9]。

透射实验可以是在电极电势阶跃或扫描时研究吸收率与时间的关系；也可以是波长扫描得到电产生的物质的光谱。把电解池放入常规分光光度计中，这些实验的目的都可以达到；但是如果我们希望在较短的时标跟踪光谱的演变，那么就需要一个快速扫描体系。曾经用过每秒采集多到1000个光谱的设备[1,3]。在如此高的重复速度下，为了改善光谱的质量，信号平均的办法是有效的。

图14.1.2 a 中的电解池是设计用于电活性物质向电极表面做半无限线性扩散实验的[1]。通常用这种电解池的实验中是施加一个大幅度阶跃，使电解是在扩散控制区进行，然后记录吸收率 $\mathscr{A}$ 对时间的变化。从电化学的观点来说，这个结果就是在 5.2 节中所叙述过的柯泰尔实验的结果。

吸收率的变化可以用图14.1.1中所示的厚度为dx，断面积为A的溶液段来讨论。当物质R是在所测波长下的唯一吸收光的物质时，光通过这一段时所记录到的微分吸收率是 $d\mathscr{A}=\varepsilon_R C_R(x,t)dx$。其摩尔吸收率是$\varepsilon_R$。总的吸收率就是

$$\mathscr{A}=\varepsilon_R\int_0^\infty C_R(x,t)dx \qquad (14.1.1)$$

然而要注意，(14.1.1) 式中的积分是每单位面积产生R的总数(假定R是稳定的物质)；因此，积分等于Q_d/nFA，此处Q_d是电解时通过的电量。因为Q_d是由积分柯泰尔方程 (5.9.1) 给出，故有

$$\mathscr{A}=\frac{2\varepsilon_R C_O^* D_O^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \qquad (14.1.2)$$

它说明吸收率应与$t^{1/2}$呈线性关系，正如图 14.1.3 所示。应注意，$\mathscr{A}$-$t^{1/2}$ 图之斜率提供了一个无需先知面积A就可以测定扩散系数的办法。

由于普通透射实验直接监控电解的产物，所以它会给出反向计时电流法或反向计时电量法的许多判断性特征。实际中，$\mathscr{A}$是在进行观测的时间内仍残留于溶液中的被监控物质总量的连续指示。

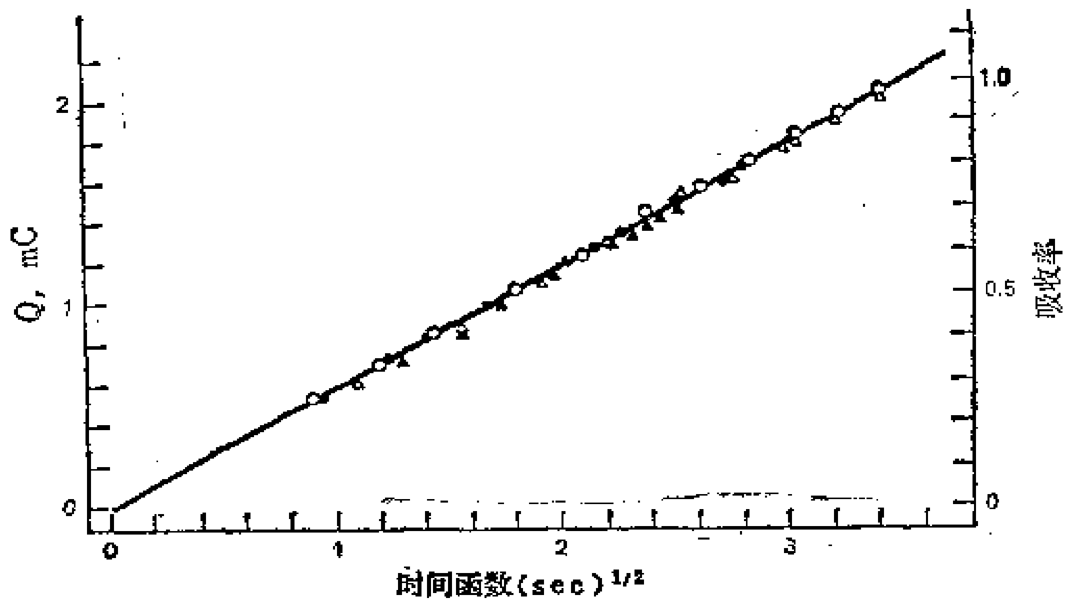


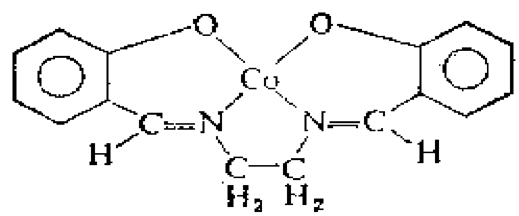
图 14.1.3 在双电势阶跃实验中，每英寸2000根丝的金微栅上的响应。溶液为含0.8mM邻甲苯胺的1M $HClO_4$-0.5M醋酸。在正向阶跃中，邻甲苯胺的氧化是扩散控制的两电子过程，稳定的产物反向再还原。白圈是正向阶跃电量对$t^{1/2}$；黑圈是正向阶跃吸收率对$t^{1/2}$；白三角是$Q_r(t>\tau)$对θ（见5.9.2节）；黑三角是$\mathscr{A}(\tau)-\mathscr{A}$对$\theta$。正向阶跃时间为$\tau$。[引自 M. Petek, T. E. Neal, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 43, 1069(1971).]

方程式14.1.2描述产物完全是稳定的这种极端情况，当均相化学趋向于使R的浓度下降时，将会见到不同的吸收率–时间的关系。它们可以被预断（诸如用数字模拟；见附录B），并且，各种机理时的曲线也都有过报道[10]。

透射实验另一种普遍的方式是一个类似于图14.1.2*b*所示的薄层体系[3,4,7,11]。工作电极密封于一个小腔中（例如两块显微镜载片之间，约0.05–0.5mm的间隙），溶液中含有电活性物质。小腔通常由毛细作用所充满，并且与较大容器中的溶液相通，大容器中放置参比电极和辅助电极。此电解池的电解特性自然地类似于10.7节中所讨论的常规薄层体系。我们可以用一般方式做循环伏安法，整体电解，以及电量法，但是在此电解池中还可以实现物质的吸收光谱的摄取。

这种光学透明薄层电极（OTTLE）的特有的优点是在几秒钟之内就可以完成整体电解，因之（对于化学可逆体系）整个溶液都与电极电势处于平衡状态，所得到的光谱数据是相对于稳定溶液组成的。

图14.1.4是钴与Schiff基配位体双（水杨醛）乙二亚胺络合物的光谱图[12]：



在－0.9V（相对SCE）络合物为Co(Ⅱ)，在－1.45V它对应的是Co(Ⅰ)。用这种方法所得到的光谱，对于描述所探查的物质的电子

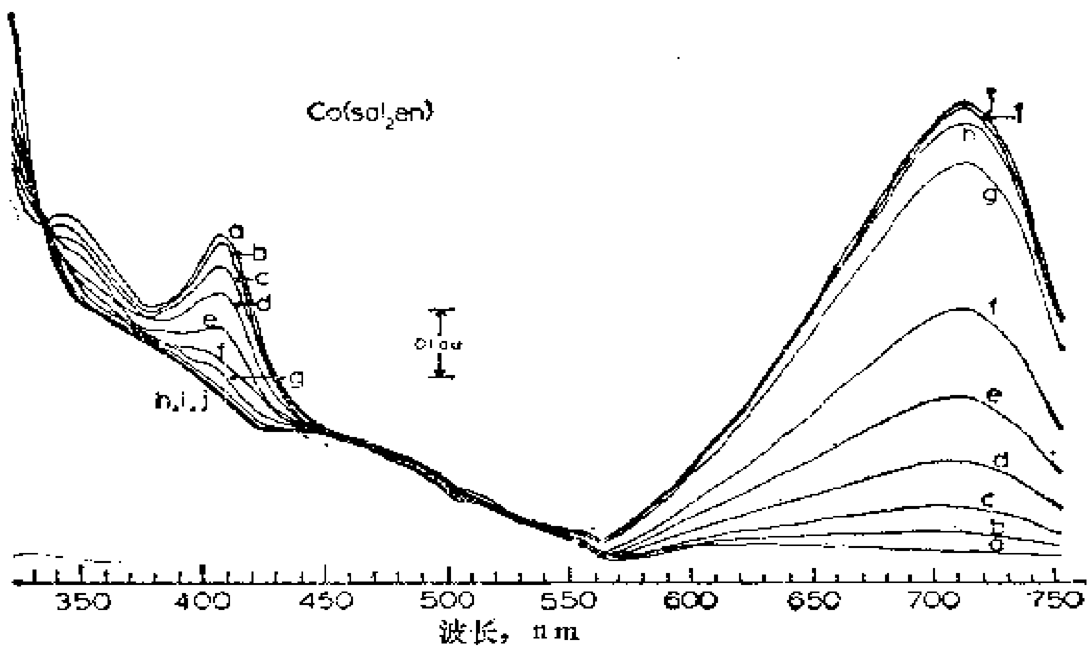


图 14.1.4　在OTTLE上得到的钴与双（水杨醛）乙二亚胺配位体的络合物的光谱，所施加的电势：(a) －0.900，(b) －1.120，(c) －1.140，(d)－1.160，(e)－1.180，(f)－1.200，(g)－1.250，(h)－1.300，(i)－1.400，(j)－1.450（相对SCE）〔引自D. F. Rohrbach, E. Deutsch, and W. R. Heinemanin"Charactorization of Solutes in Nonaqueous Solvents."〕

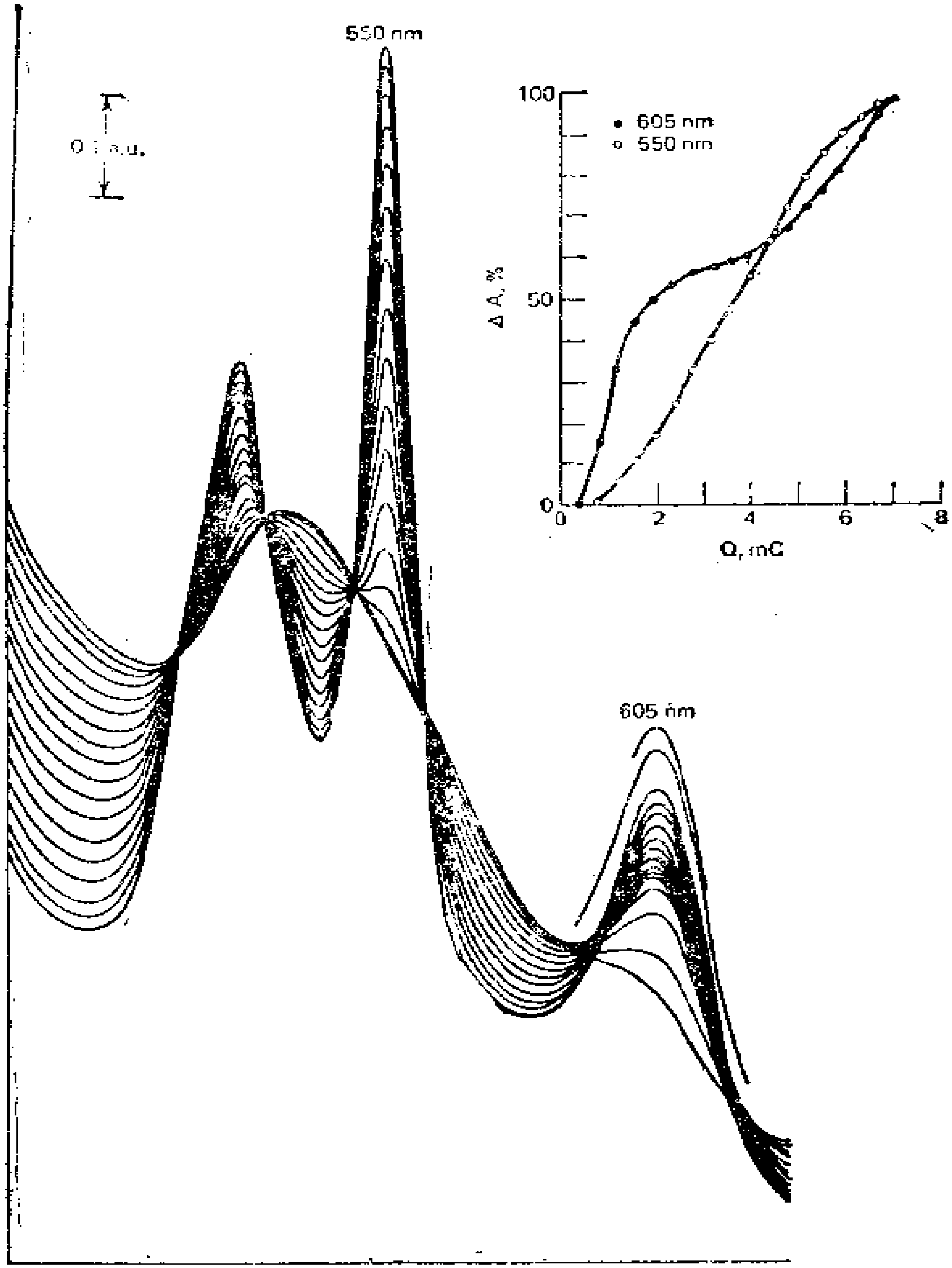


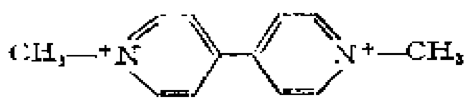
图 14.1.5 用SnO_2OTE上产生的MV^+电量滴定细胞色素*c*(17.5μM)和细胞色素*c*氧化酶(6.3μM)。在电量每通过5×10^{-9}当量后记录每一个光谱。〔引自W. R. Heineman, T. Kuwana, and C. R. Hartzell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 50, 892 (1973).〕

性质是很有意义的，或者它们也可以用来获得精确的标准电势，方法在习题14.1中给出。

光谱电化学方法在揭示络合物电荷传递的序列上特别有效。图14.1.5是经典范例的图示[13]。样品是细胞色素 c 和初始被完全氧化的细胞色素 c 氧化酶的混合物。实验为电产生的甲基紫精自由基阳离子做电量滴定：

$$MV^{2+} + e \rightleftharpoons MV^{+} \qquad (14.1.3)$$

此处甲基紫精相当于



在溶液中，一个 MV^{+} 离子可以还原色素 c 中一个血红素中心，或者血红素中心和氧化酶中两者的一个。在电量每增加5毫微当量后，记录光谱，表明细胞色素 c 的氧化酶中血红素基之一先被还原。而 MV^{+} 在其与氧化酶中第二个血红素发生关系之前，就将细胞色素 c 中的血红素还原。

此范例是间接电化学测量的一个很好的例证，这种测量常用于那些不与电极直接发生电荷交换（可能是空间立体的原因）的生物大分子的场合。而小分子与电极进行异相电荷交换，并与大分子均相交换。这些物质即所谓的媒介滴定剂[3,11-13]。它们确定了与大分子实现并维持电化学平衡的机理，因此它们对于表征这些物质氧化还原中心的标准电势特别有效。

14.1.2 镜面反射法和椭圆法

我们可以推测，电极表面的变化，那怕是微小的变化，象亚单层量的碘化物的吸附，都将影响表面的反射性能，因此，就可以给出有关表面化学的动力学的信息，以及表面膜本性的信息。这一方法确实有效，并派生出一些不同的实验技术。对本节所包括的两个方面，我们想把重点放在表面本身。我们的兴趣在于由表面反射出的光束的性质，特别要设法避免实验过程中溶液光学性质的任何变化。所以这些方法特别适用于直接观测进行工作的电解池中的表面

化学，而不适用于那些有吸收光物质同时参加的均相反应存在的情况。

（a）光学原理 在我们深入讨论之前，必须回顾一下某些基本的光学概念。很显然，按此线索下去可以超越我们范围很远，但目前我们将试图展示出理解此处方法的基本原理。那些需要较全面地了解情况的读者，应当借助于更广泛的资料来源[14~17]。

光反射从光的波动性来理解最好。与波振动相关的电场矢量是在波传输的平面上（图14.1.6），光的强度正比于电场振幅的平方。在垂直于平面振动的磁场矢量与电场矢量相伴随，见图14.1.6；但通常我们不考虑它的存在。

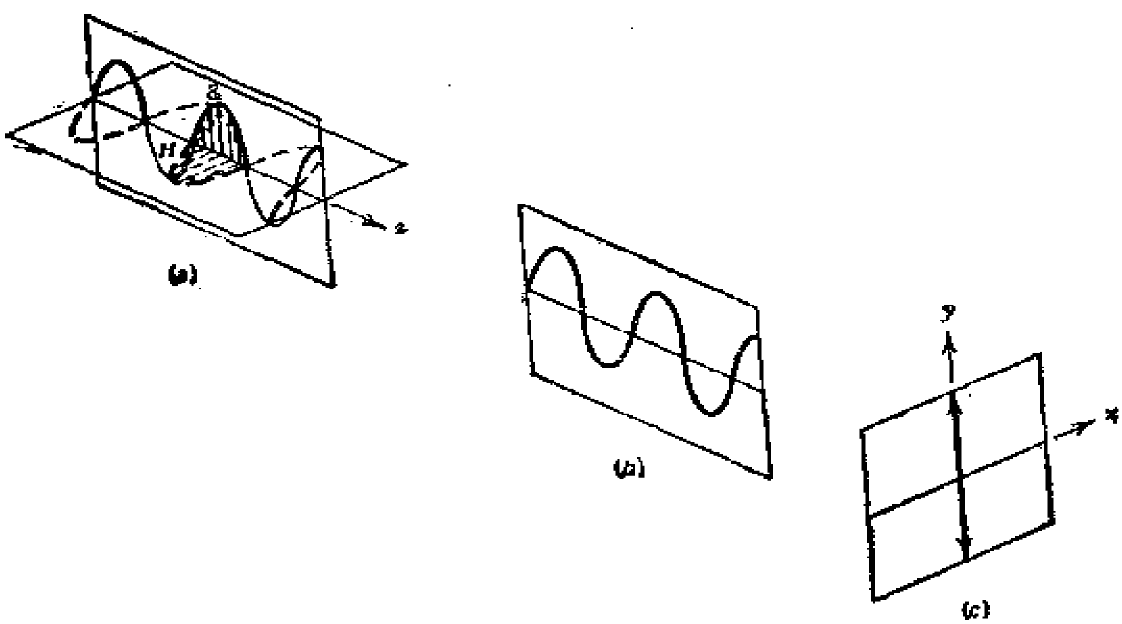


图 14.1.6 （*a*）沿 *z* 方向传输的光波之电场和磁场矢量。（*b*）含电场矢量的偏振面。（*c*）对于固定点上的观测者，全部取向相同的波列应当具有指示线的电场矢量。此光束是线性偏振光。〔引自R. H. Muller, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 167(1973).〕

大多数光源包含着许多发出互不相干的射线的独立发射体；因此电场的振动平面相对于传输轴的角度是杂乱无章的，这叫做非偏振光。但是，光自表面的反射，甚至通过窗口的透射，通常相对于所涉及的真实物理表面来说，有一定具体取向的射线更强；因此，反射的和透射的光束是部分地偏振的，因为某些具体的方向的振动

占优势。借助于认真地处理此光束，可以得到线性的（或平面的）偏振光束，全部射线对于电场振动的平面具有同一角度。

在反射研究中，我们一般希望控制实验设备的偏振状态。测量总是相对于入射的物理平面的，如图14.1.7所示。如果偏振平行此平面，那么它和与它有关的参数，根据传统用 p 脚注表示。而垂直于入射平面的偏振，用 s 脚注表示。

如果采用入射平面的其它偏振角度，例如 45°，那么通常电场矢量要分解成平行的和垂直的分量。于是，任何入射到表面上的线性偏振光束都可以看成是有平行和垂直偏振的单独光束之组合。在平行偏振光束中的每一射线都可以在垂直偏振光束中找到其对偶，它们同相，因此合成电场矢量的取向永远与总光束处于恒定的偏振角。

当线性偏振光束从表面反射时，我们通常见到，平行的和垂直的分量在振幅和相位上发生不同的变化。这样两光束中每一对射线在入射时同相，而在反射时就不会同相。这种效应给出有意义的后果，这在图14.1.8中示出。应当指出，一对射线的合成电场矢量，并不是象其入射时处于固定的角度，而当波在传输时，其轨迹为一螺旋线，螺旋线的投影是一椭圆；因此，光是椭圆偏振的。椭圆的

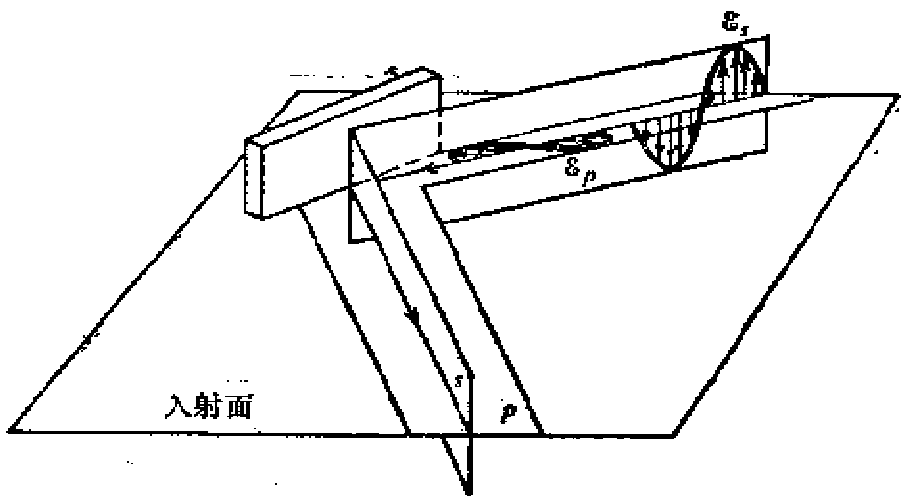


图 14.1.7　表面对偏振光的反射。〔引自R. H. Muller, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 167(1973).〕

形状由两光束的相对振幅和相位差而决定。圆形偏振表示一个特殊情况，即振幅相等，相移为90°。

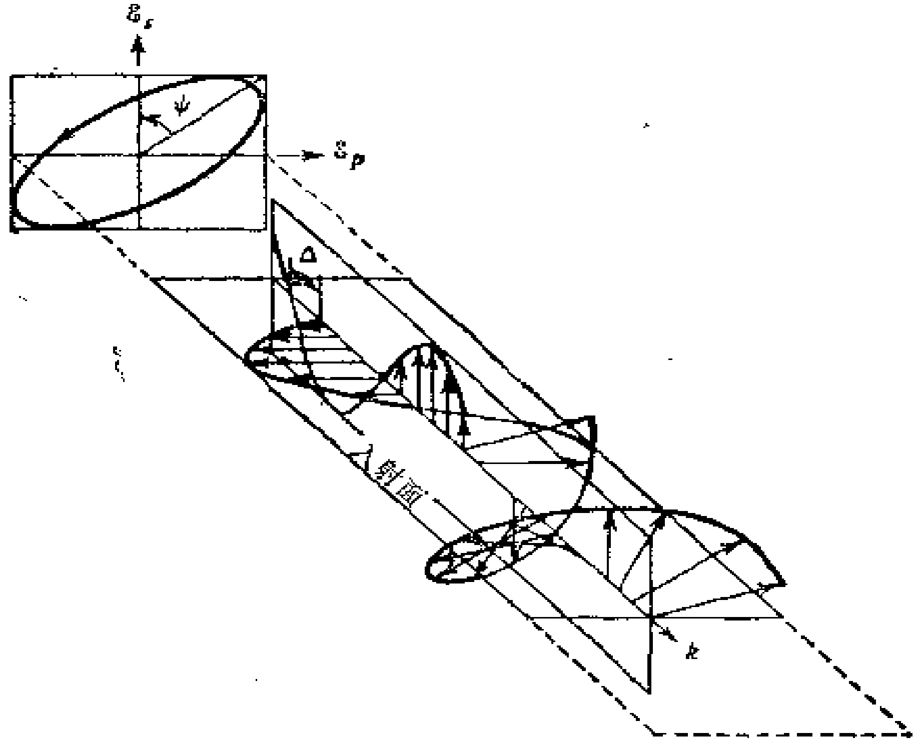


图 14.1.8 平行的和垂直的分量之间相移为Δ时的椭圆偏振。〔引自 R. H. Muller, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9,167(1973).〕

任何材料的光学性质都由其光学参数决定。其中之一是折射率 n，它是

$$n = \frac{c}{v} = (\varepsilon\mu)^{1/2} \tag{14.1.4}$$

式中 c 是真空中的光速，v 是在介质中的传输速度，ε是光-频介电常数，μ 为磁导率。如果介质是吸收光线的，我们必须加上一个消光系数 k，它正比于吸收系数 α，它还表征着在通过介质时，光强度指数衰减。厚度为 x 的介质的吸收率是 $\alpha x/2.303$，k 和 α 的关系是

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{14.1.5}$$

式中 λ 是入射光的波长❶。

在反射法的文献中可以见到，用一个复数折射率 $\hat{n}$ 常常是方便的，它的定义是

$$\hat{n}=n-jk \tag{14.1.6}$$

这里 $j=\sqrt{-1}$。因此，$\hat{n}$的实部与虚部是 n 和 $-k$。与(14.1.4)类比，根据下式

$$\hat{n}=(\mu\hat{\varepsilon})^{1/2} \tag{14.1.7}$$

我们就定出复数光-频介电常数$\hat{\varepsilon}$。$\hat{\varepsilon}$表示为如下的实部和虚部

$$\hat{\varepsilon}=\varepsilon'-j\varepsilon'' \tag{14.1.8}$$

式中

$$\hat{\varepsilon}'=\frac{n^2-k^2}{\mu}\text{和}\varepsilon''=\frac{2nk}{\mu} \tag{14.1.9}$$

对于大多数材料，在光频率下，磁导率就是1。相位的基本光学特征由μ，n和 k 定出，或者由μ，ε'和 ε'' 定出。在分析实验结果时，两组都是用得着的。

(b) 镜面反射光谱[16-22]。镜面反射测量的是所研究的表面反射光的强度。一般入射光是偏振的，或是平行（p）于入射面，或是垂直（s）于入射面，象图14.1.7中所示。检测器如光电倍增管监控反射光束的强度那样。光通常是单色的，但是常常在广的波长范围调谐。进行试验的表面必须是平的，最好是光亮的。对于我们的这种场合来说，它是电化学电解池中的一个电极。

反射率R定义为反射的光强度与入射光束的强度之比值。绝对反射率是很难测量的，也不是研究所必须的。通常有意义的倒是体系发生某种变化，例如电极电势变化时，反射率的变化。在实验上测量的只是反射光束的强度I_R。因此，如果入射强度保持恒定时，反射光束的变化 ΔI_R 给出 $\Delta R/R=\Delta I_R/I_R$。反射法实验的基本数据是$\Delta R/R$ 对所研究的变量作图，变量可以是入射光的频率，电势，电活性物质的浓度等等。

❶ 注意，k与α二者都不同于常常也被称为“消光系数”的摩尔吸收率ε。

$\Delta R/R$值的典型范围是由 10^{-6} 到 1，因此常常涉及到很小的一些影响。为了使实验可行，采用一些不同的调制方式和锁相检测[16,20,21]。在最简单的场合，光束是被斩截的。在其它情况中，一个实验的变量，诸如电势，可以同时调制。

镜面反射测量对于推算金属或其它材料的光学常数，尤其是膜的形成，是很引人注意的，因为膜的性质可以与本体固体有很大不同。此方法的长处是比较容易得到与波长呈函数关系的结果。材料的光学常数的值可以研究材料本身情况（诸如确定带结构或定出表面状态；见 14.5 节），也可以用于以后的分析（诸如就地测定阳极膜成长的厚度）。图14.1.9描述了金的典型数据[23]。

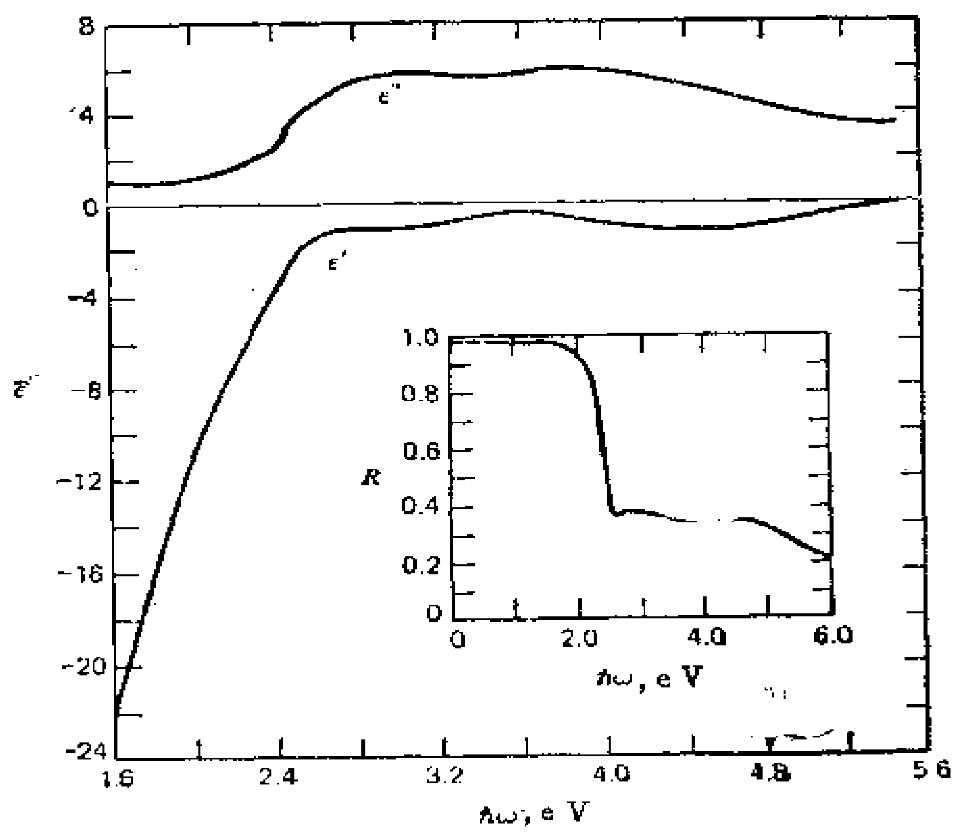


图 14.1.9　金的光频介电常数的实部与虚部与入射光子能量的关系。金在空气中垂直入射的反射率以插图形式给出。〔引自D. M. Kolb and J. D. E. McIntyre, *Surf. Sci.*, 28, 321 (1971).〕

电反射法的特点是调制电极电势，多半是正弦的调制，以及正

比于dR/dE的最终的反射光强度的变化用锁相检测。所报导的响应通常为$(1/R)\times(dR/dE)$。图14.1.10描述了作为入射光能量的函数的电反射典型结果。这种类型的光谱揭示了界面区体系的电子结构。图 14.1.10 中尖的峰可以归结为高的双层场对金属相光学性质的影响[16]。

看来镜面反射光谱在电化学中的最重要应用是监控表面膜和吸附层。在图 14.1.11 中可以见到，阴离子特性吸附对反射性质的影响[24]。图 14.1.12 含有说明铂上阳极氧化膜形成的数据[20]。应注意，在铂上膜的形成是在比0.5V 更正的电势，在反回扫描中电极的原始状态得以恢复。可以用这个方法计算膜的光学常数和厚度，此

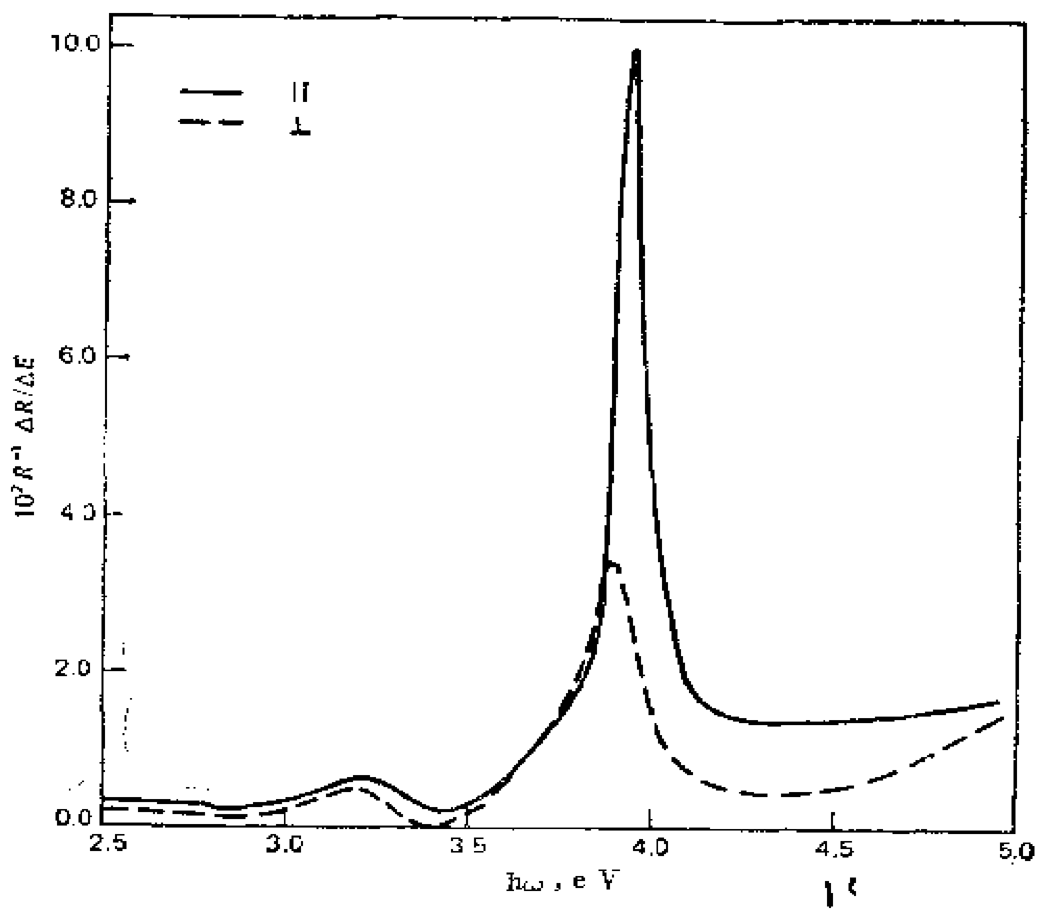


图 14.1.10 在1MNaClO$_4$中Ag的电反射光谱。$E_{dc}=-0.5$V（相对SCE)。电势用$\Delta E=100$mV有效值以27Hz调制。[引自J. D. E. McIntyre, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9,61(1973).]

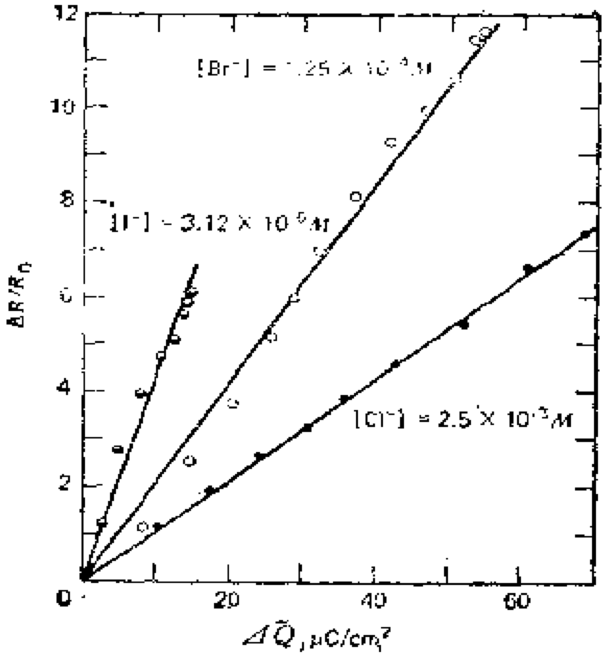


图 14.1.11 在 0.2M $HClO_4$ 中，卤化物在金上吸附所造成的反射率的变化。〔引自T. Takamura, K. Takamura, and E. Yeager, *Symp. Faraday Soc.*, 4, 91 (1970).〕

信息在鉴别膜的化学本性时是有用的。

（c）**椭圆法**[17,25~27] 上面我们已见到，表面对线性偏振光的反射通常给出椭圆偏振光，这是因为平行的和垂直的分量是以不同的效率和不同的相位进行反射的。我们可以测量强度和相角的这些变化，用它们表征此反射体系。该方法即所谓的椭圆法。

基本椭圆参数在图 14.1.8 中已规定了。快分量与慢分量之间的相角差由Δ给出，电场振幅的比值

$$\frac{|\mathscr{E}_p|}{|\mathscr{E}_s|}=\tan\psi \qquad (14.1.10)$$

规定了第二个参数ψ。Δ 和ψ的数值可以作为其它的实验变量，诸如电势或时间的函数加以记录。

对于计算Δ和ψ来说是有几种方法[16,17]，可是最精确的办法是以图14.1.13中所描述的零补偿为根据的。把对入射面线性偏振45°的光线射到样品上，则$|\mathscr{E}_p|=|\mathscr{E}_s|$和$\Delta=0$。反射以后，光束通过

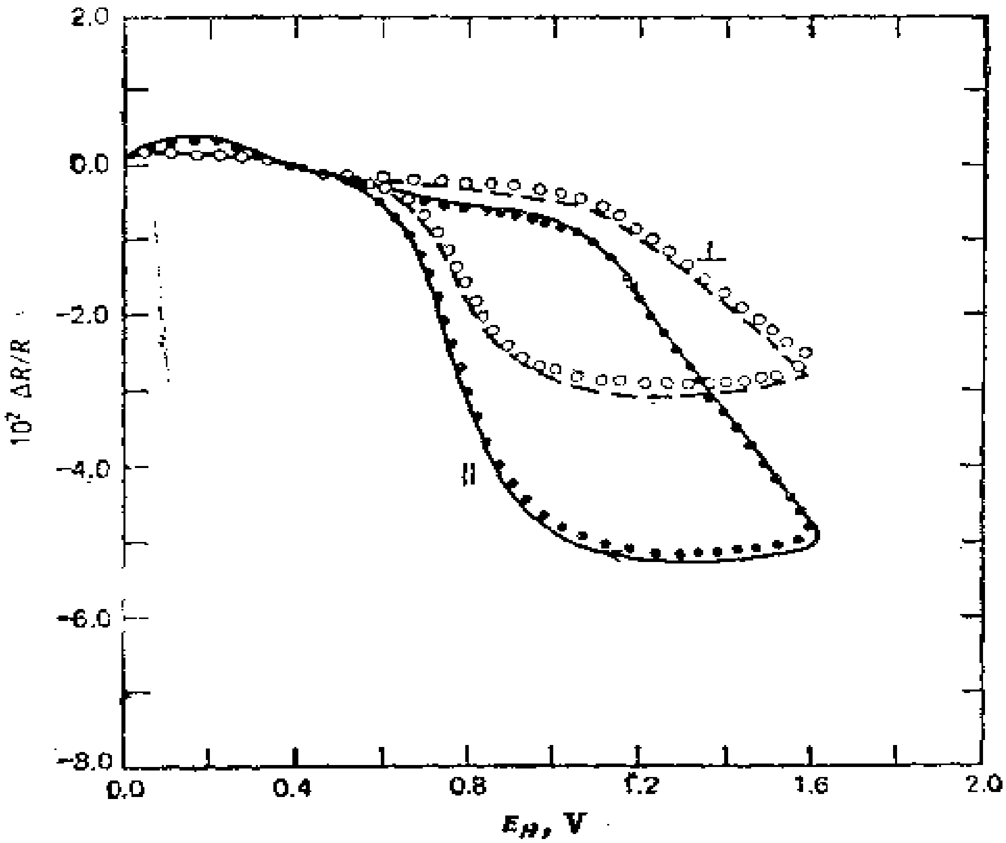


图 14.1.12　1.0M $HClO_4$中铂电极上反射率变化对电势的关系。v=30mV/sec。光谱数据是对于平行和垂直偏振的。曲线是 Ar 饱和的溶液，点是O_2饱和的溶液。应指出，反射率的变化与发生在此范围较负的部分的O_2的法拉第还原无关。〔引自J. D. E. McIntyre and D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.*, 4, 99 (1970).〕

一个补偿器，调节它以恢复原始条件Δ=0。此种恢复所要求的补偿器的状况乃是反射诱导出的Δ 值的量度。最终的线性偏振光束然后通过第二个偏振器（分析器），旋转它直到其透射轴正好在入射光偏振面的角度。这样就没有光通过分析器而到达检测器上，达到了消光条件。分析器的角度就是ψ的量度。应当注意，只是当补偿器和分析器二者都调对时，才能达到消光。这种调节在采用一般仪器时需要几十秒，用自动化的设备时，可以达到更短的补偿时间。

椭圆法非常广泛地用于研究电极表面上膜的成长。铝上阳极膜的形成是一种典型的情况，示于图14.1.14 中[28]。在基底上开始测

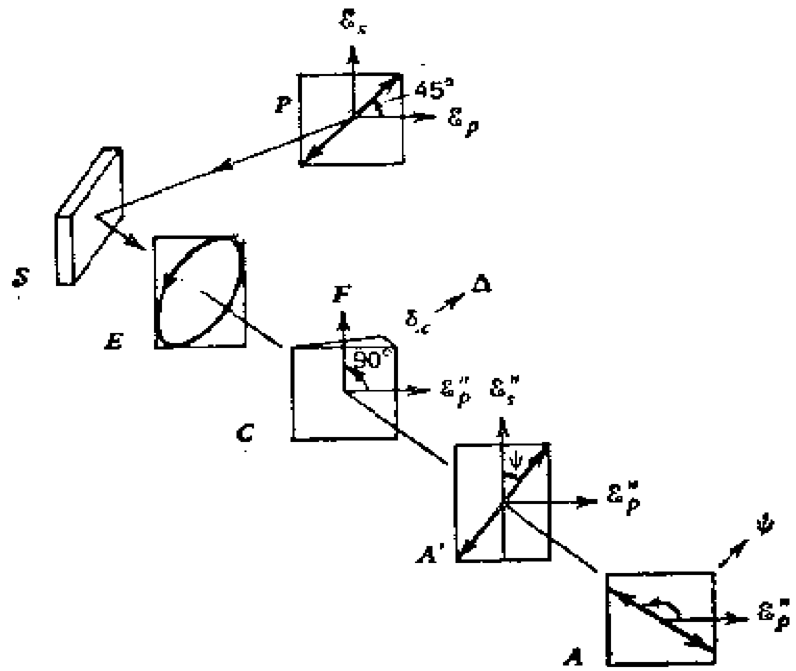


图 14.1.13 一种椭圆仪类型的示意设计。线性偏振光（p）入射到样品（S）上。反射产生椭圆偏振（E），用补偿器（C）令其恢复到线性偏振（A'）。调节分析器（A）达到消光。〔引自R. H. Muller *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 167（1973）.〕

定标以0.0Å的点，再测就是在膜成长的各个阶段，用十字示出。它们的轨迹是一个封闭的图形，直至较大的厚度（用圆圈示出），再重复此图。用Δ和ψ两个参数和已知的铝的光学常数，从光学模型我们可以计算在任何成长的阶段中膜的两个基本参数。在此场合，由于假定膜是不吸收光的（$k=0$），折射率n和厚度d都可以计算出来。在图 14.1.14 中的曲线是表示$n=1.62$和图中标出的各种厚度下的响应。

用此法无需把电极从电解池中取出或终断电解，就可以研究膜成长的动力学。图 14.1.15 是铁上钝化膜形成的生长动力学的三个区域[29]。

在暂态实验中可以得到较快的测量[25,27]，但是这样可能就要影响它们定量地解释结果的能力。图14.1.16是p型GaAs上钝化膜成长的数据（另见 14.5节）。此处所给的椭圆信号表示在恒定的补

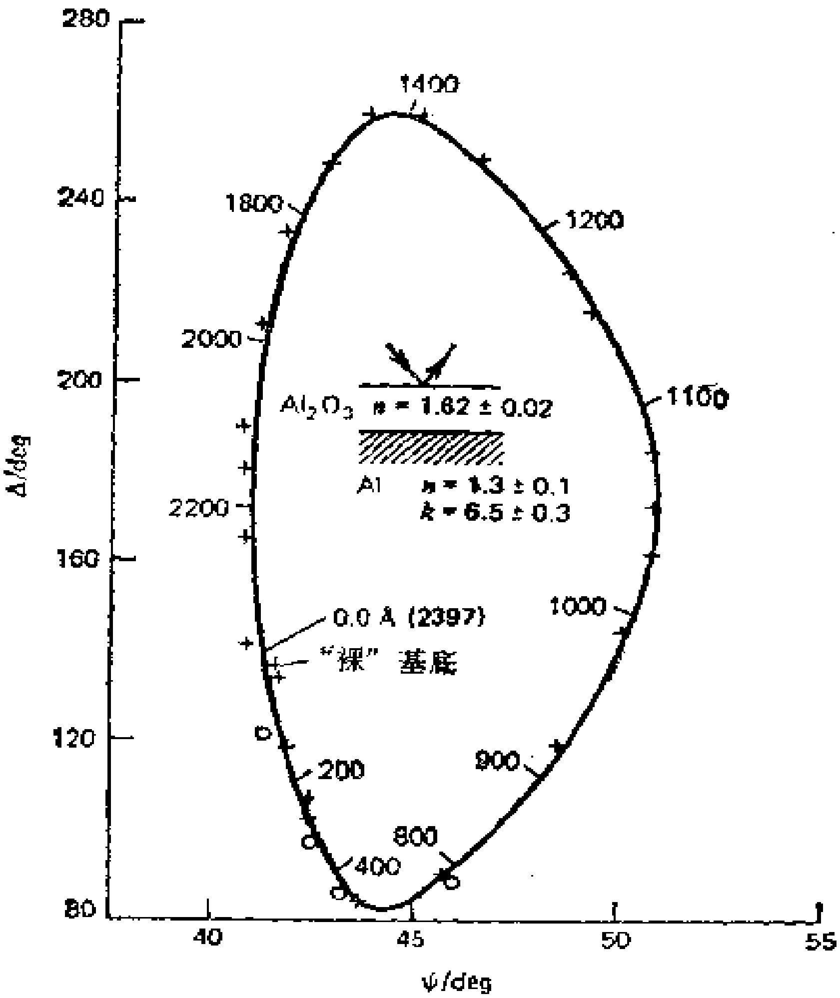


图 14.1.14 在3%的酒石酸中（pH5.5）铝阳极氧化的椭圆法结果。在整个曲线上的数字表示膜的厚度 Å。〔引自 C. J. Dell'Oca and P. J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1487 (1976).〕

偿器和分析器的位置下达到检测器的光强度。最终的图形要想定量地解释会有困难，但是它有判断性价值，可以说明在电流达到极大时，膜迅速地成长。这类信息在了解膜生成机理上是有用的。

利用椭圆法研究双层结构也是有意义的。可以清晰地看到检测出的信号[26]，但是用光学模型作定量解释尚处于初步阶段。

通常，镜面反射法和椭圆法在任意给定波长下可给样品提供完全相同的信息。椭圆法有更高的精确度，而镜面反射法对于暂态实验是一个简便的方法，而且更容易获得波长函数的数据。

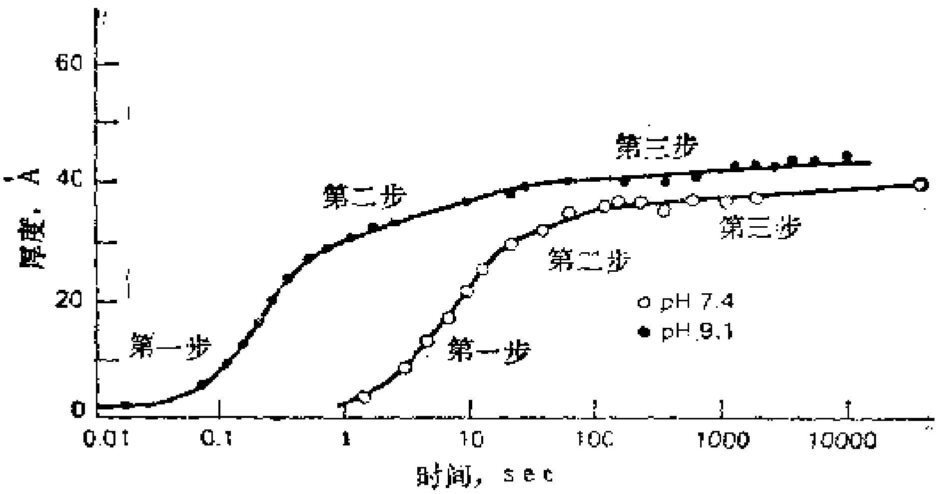


图 14.1.15 在0.8V（相对SCE）下，铁上钝化膜的成长。〔引自 J. Kruger and J. P. Calvert, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 43 (1967).〕

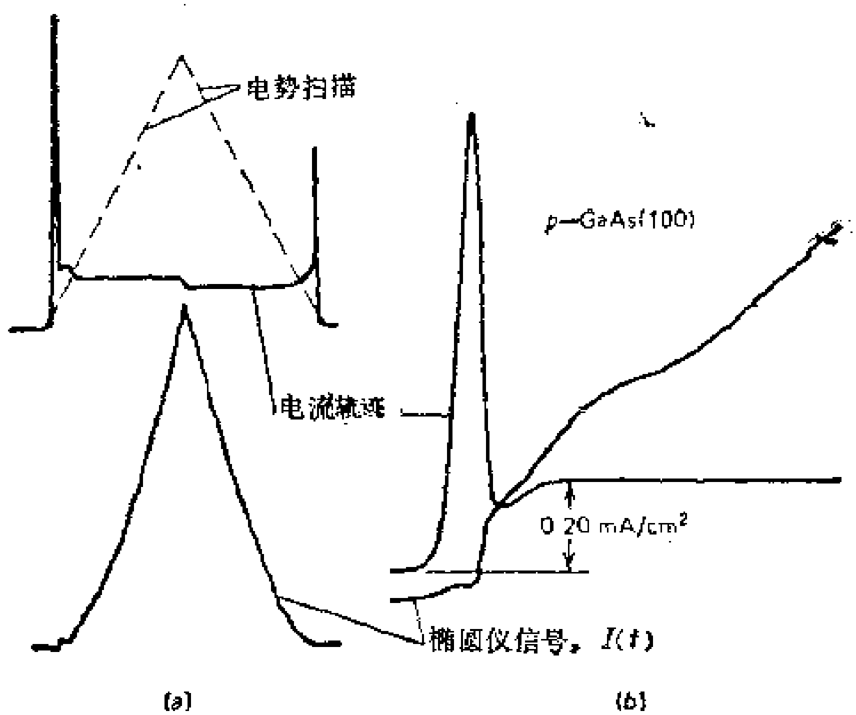


图 14.1.16 具有（100）结晶学取向的 p 型GaAs单晶的阳极氧化。溶液为pH＝7.4的硼酸盐缓冲液，电势为示出的三角波形。（a）电流和椭圆法信号。椭圆仪是在静止电势下调零。（b）扩展后的时间标度；曲线（a）上初期阶段的观察。〔引自W. W. Harvey and J. Kruger, *Electrochim. Acta*, 16, 2017 (1971).〕

14.1.3 内反射光谱电化学[1~4,31~35]

电化学界面的光学取样的另一种方法是象在图 14.1.17 中所描述的那样的方法，利用光学透明电极（OTE，14.1.1节）作为内反射的元件。光束的方向平行于电极平面，进入一个棱镜受到折射而以一个大于临界角的角度通过电极基底。然后光束受内反射而通过玻璃，直至达到第二个棱镜，此棱镜使光束经折射后，沿其原始传输方向出去。然后用光度法测其光束的强度。虽然光线在电极/基底组合体中被吸收，但在电极/电解液界面上经几次反射，在每一个反射点上都与此区域发生光学作用。此处所引起的变化，例如电解所引起的变化，都可以通过检测器测出其光束强度的变化，这就是内反射光谱电化学(IRS)的基础。

尽管其它的效应，诸如折射率的变化，也可以测出，但大多数的这种实验是涉及界面上的物质对光的吸收[1,2,31,32]。由于光波所伴生的电场不是完全包含在电极/基底组合体中，所以吸收是可能的。在各反射点，电场都延伸到溶液中一个短的距离。其强度随与界面的距离呈指数衰减，符合如下关系式：

$$\langle \mathscr{E}^2 \rangle = \langle \mathscr{E}_0^2 \rangle e^{-x/\delta} \tag{14.1.11}$$

式中 $\langle \mathscr{E}_0^2 \rangle$ 是界面的均方场振幅，$\langle \mathscr{E}^2 \rangle$是在 x 处的均方振幅，δ 是进入深度。此电场证明界面的溶液一侧存在损耗波。它受吸收性物质干扰，其吸收的概率正比于$\langle \mathscr{E}^2 \rangle$。

进入深度规定了溶液中能进行光学取样的距离。它可以由体系的光学参数进行计算[2,31]。对于一般的三相场合（诸如与溶液相接触的玻璃上的SnO_2），

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi \operatorname{Im}\xi} \tag{14.1.12}$$

式中 λ 是入射光的波长，$\operatorname{Im}\xi$ 是$\sqrt{\hat{n}_3^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}$ 的虚部，其中$\hat{n}_3$是溶液的复数折射率，n_1是基底（通常是玻璃）的折射率，θ_1 是进入基底的入射角。通常，溶液的吸收性质对 δ 的影响不很大[2,31,32]；因此，在此计算中$\hat{n}_3 \cong n_3$。因为 δ 的典型值（习题 14.7）是 500 到

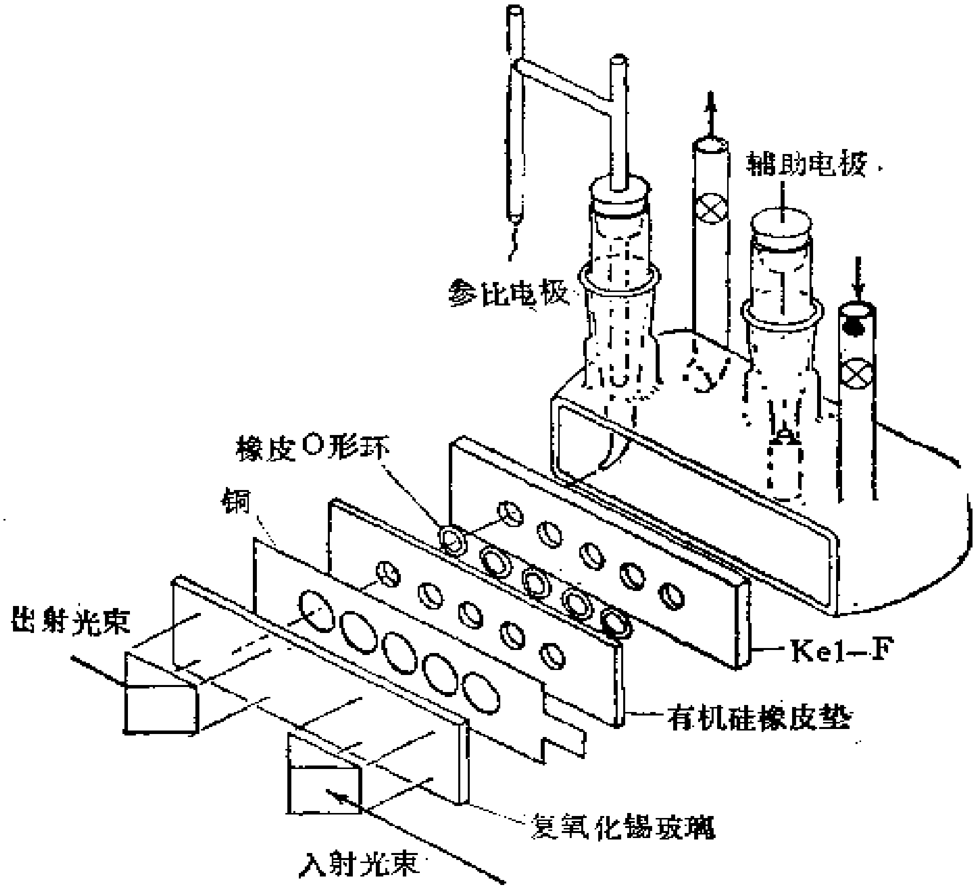


图 14.1.17 内反射光谱电化学的电解池装置。[引自N. Winograd and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 23, 333 (1969).]

2000Å，所以IRS方法对于离界面最近部分的溶液是非常敏感的。

现在我们假设只有O/R偶的还原形才吸收光线。其吸收率通常表示为

$$\mathscr{A}_{\mathrm{R}}(t)=N_{\mathrm{eff}}\varepsilon_{\mathrm{R}}\int_0^{\infty}C_{\mathrm{R}}(x,t)\exp\left(\frac{-x}{\delta}\right)dx \qquad (14.1.13)$$

这里积分是由于光的吸收概率正比于任意x值下的$\langle\mathscr{E}^2\rangle$和$C_{\mathrm{R}}(x,t)$。在所有的点，吸收率都正比于摩尔吸收率$\varepsilon_{\mathrm{R}}$。参数$N_{\mathrm{eff}}$是包含反射次数及入射强度与$\langle\mathscr{E}_0^2\rangle$关系的灵敏度因子。它取决于电极/基底组合体所用的材料，光束的几何形状及其偏振状态。通常，N_{eff}必须由经验来估计，其值普遍在50到100。

如果电解时间比1msec还长，扩散层就比δ厚得多；因此，在指数因子有可观数值的所有x值处，$C_R(x,t)=C_R(0,t)$，且

$$\mathscr{A}_R(t)=N_{eff}\varepsilon_R\delta C_R(0,t) \qquad (14.1.14)$$

因而吸收率是R的表面浓度的量度。吸收率谱将不与常规吸收光谱（ε_R对λ）一样，因为N_{eff}和δ随λ在变化，并且因为电极/基底体系所涉及的各种光学效应会干扰图象[1,31,32]。

对于那些时间坐标比约500μsec还短时的电解，扩散层与δ的数量级相同，吸收率对于变化着的R的浓度分布就敏感[1,32,33]。对于表征很快的电化学过程来说，最终的光学暂态过程可以是有效的手段，否则这些电化学过程受到非法拉第电流贡献以及充电功能的严重干扰。一旦确定R的浓度分布的扩散-动力学方程式用解析法或用数值法，诸如数字模拟法解出的话，理论吸收率的暂态过程就可根据（14.1.13）式计算。

图14.1.18是这类实验中所得到的数据[33]。曲线的电极反应是

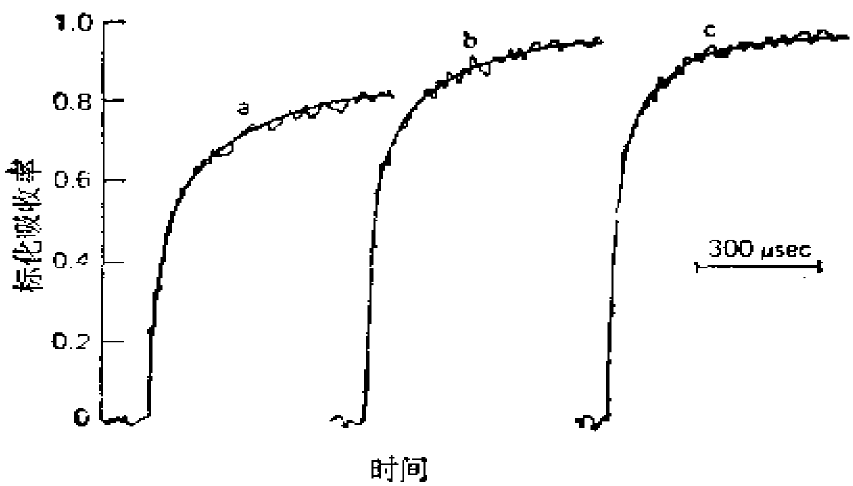


图 14.1.18 电势阶跃由0.40到0.80V（相对SCE）800μsec宽度下所发生的暂态吸收率。32Hz的脉冲重复2min，暂态过程进行平均。曲线a：在乙腈中的0.182mM TAA。曲线b：0.182mMTAA和0.182mMAF。曲线c：0.167mMTAA和0.333mMAF。实验是用正文中给出的速度常数得到的模拟结果。〔引自*J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4343(1971).Copyright 1971.〕

在乙腈中三-对茴香酰胺(TAA）氧化为它的阳离子自由基：

$$\mathrm{TAA} - e \rightarrow \mathrm{TAA}^{+} \qquad (14.1.15)$$

暂态吸收率是由于在800μsec宽度的阶跃实验步骤中产生的TAA^{+}所致。为了提高信-噪比，以 30Hz的脉冲重复2min，对 3600 个暂态过程进行平均。结果用标化吸收率(*normalized absorbance*)给出，它是$\mathscr{A}(t)$值除以长时间的$\mathscr{A}$的极限值[完全由（14.1.14）给出，且$C_R(0,t)=C_R^*$，并假定$D_R=D_O$]。这个办法可以对消N_{eff}和ε。

实验 b 和 c 是为了计算由TAA向乙酰二茂铁阳离子(AF^{+})传递电子的速度常数：

$$\mathrm{TAA} + \mathrm{AF}^{+} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{TAA}^{+} + \mathrm{AF} \qquad (14.1.16)$$

比值k_1/k_2是平衡常数，它可以由标准电势得到。电势阶跃引起TAA和AF的氧化，然后AF^{+}扩散入溶液与TAA反应，这样TAA^{+}的产生比AF^{+}不存在时要快些。根据吸收率上升的形状，可以计算速度常数k_1为$3.8\times10^{9}M^{-1}\mathrm{sec}^{-1}$。应注意，这个图是很大的，意味着该反应的时标对任何纯电化学方法将是一个难题。

尽管在电化学界这些观点并没有被广泛地开拓，但IRS方法在研究吸附物和表面膜方面有着明显的可能性[2,34,35]。

14.1.4 光声能谱和光热能谱

透射和反射技术尽管在表述电极表面上或电极附近所发生的变化方面很有用，但对于所使用的电极类型有很严格的要求。例如，表面极为粗糙的电极就不容易用反射技术进行试验，因为射到的光线大部分要散射，自然，在透射试验中只能应用透明电极。因此，有意义的是要发展一些电极（通常为固体）的光学研究技术，无论是就地还是由电化学电解池中取出电极以后，采用电极的温度变化而直接检测出吸收的辐射量，而不是检测透射或反射的光束的性质。完成此要求最直接的途径是直接在电极表面上或电极附近，但要在辐射束的路程之外，装置一个热敏电阻。此技术称为光热能谱法(PTS)[36]。典型的热敏电阻，其电阻与温度呈反比，用于示差电桥装置之中，在检测的热敏电阻附近，但要远离电极表面的地方，放

一个参比热敏电阻；典型的实验装置示于图 14.1.19。在此技术中的辐射源必须具有很高的强度，因为被测的温度变化 ΔT 正比于光的强度。因此要使用氙灯或激光器。光束可以很慢地被斩截（例如～20sec的周期），直接在记录仪上测出ΔT（图14.1.20 *a*），也可以较快斩截（例如在频率～8Hz 时，采用快速响应时间的热敏电阻)用锁相放大器检测。ΔT对 λ 的图就可给出典型的吸收光谱（图14.1.20 *b*）。迄今只用到金属电极的这类测量，展现了它在电化学研究中的适用性[37,38]。然而，采用半导体电极时（见14.5节）PTS在确定材料的禁带宽度，以及在光电化学电解池中测量光转换为电能和光转换为化学能的效率上是有价值的[39,40]。

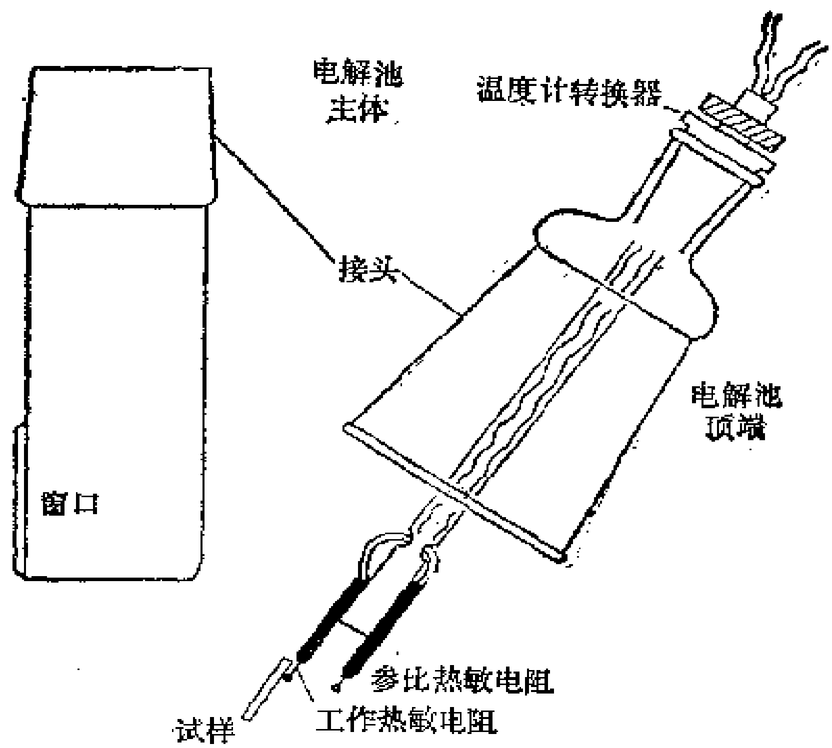


图 14.1.19　光热能谱电化学研究中的电解池和工作电极（未给出辅助和参比电极）。〔引自G. H. Brilmyer and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 52, 685 (1980).〕

在光声能谱中（PAS)，由强的斩截光束引起的固体试样的热变化，诱导出与试样接触的介质中周期性压力的升降，它可以用一

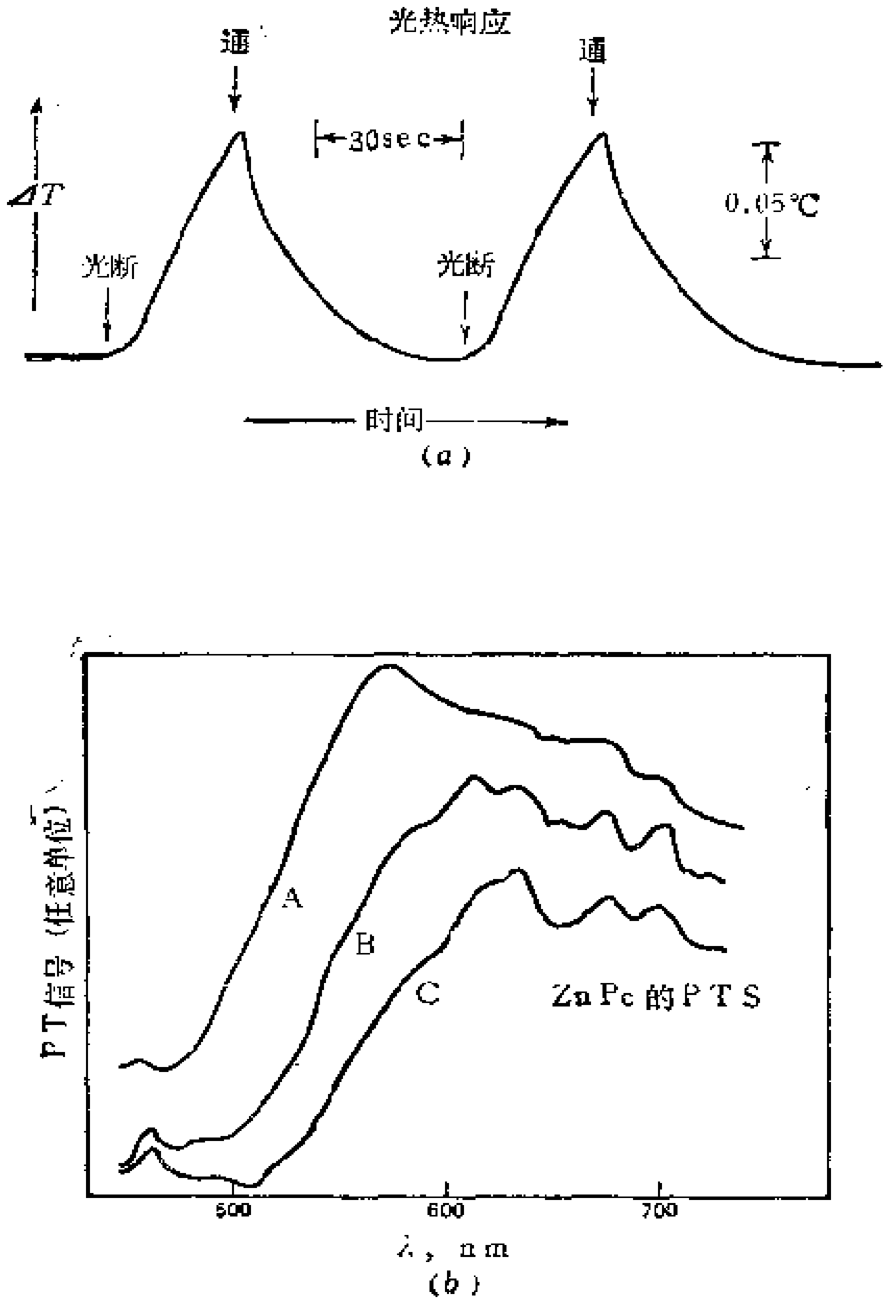
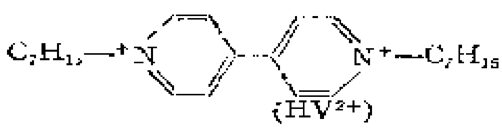


图 14.1.20 （*a*）辐射源是7mW/cm²左右的单色光，电极上吸收光物质的典型光热（热敏电阻）响应。（*b*）铂电极上酞菁锌膜的光热能谱(校正了辐射源的功率谱)：曲线A，～3000 Å；曲线B，～1000 Å；曲线C，～200 Å。〔引自G. H. Brilmyer and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 52, 685 (1980).〕

个扬声器或压电检测器检测[41~44]。虽然此种技术对于探讨电极/溶液界面很有希望，但是迄今在电化学上的应用报导的很少。对于直接结合到压电晶体上的金属电极的光吸收直接检测进行过初步研究[47]（图14.1.21）。由于电化学诱导表面变化的结果，电极吸收调制光会引起电极尺寸上的小的调制变化。在压电晶体上的诱导调制应力造成电压的变化，可用锁相放大器检测。因此，当有色固体，诸如溴化庚基甲基紫精自由基阳离子（$HV^{+}Br^{-}$）电沉积在电极上，然后在循环伏安扫描中溶出时[14.1.17]：



$$+Br^{-}+e \rightleftharpoons HV^{+}Br^{-} \qquad (14.1.17)$$

在用550nm斩截96Hz的光辐照下，压电检测信号可表现出电极的有色和变白（图14.1.22）。

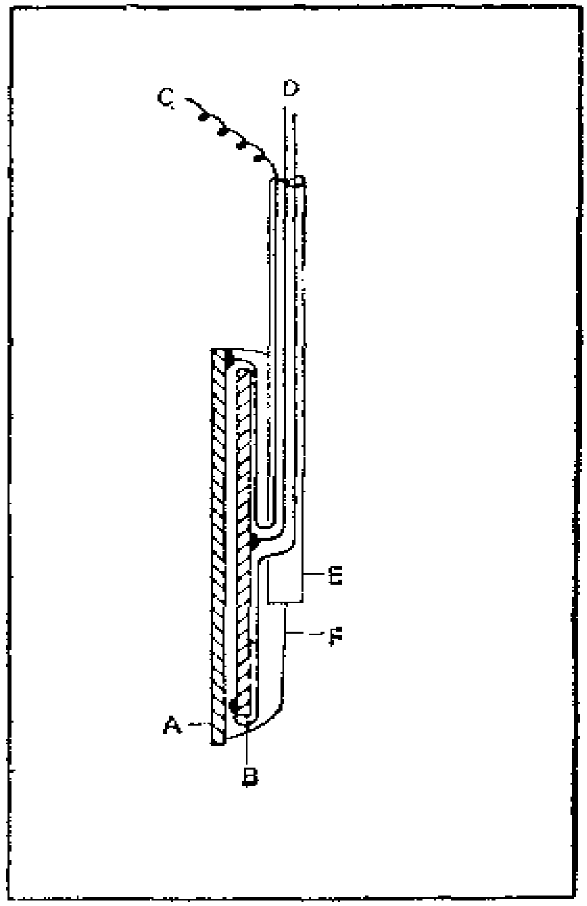


图 14.1.21 为了检测辐射的吸收用的附有压电晶体的工作电极。(A)铂箔电极。(B)压电陶瓷。(C)至恒电势仪的导线。(D)至锁相放大器的导线。(E)硬质玻璃管。(F)环氧树脂粘合剂。〔引自R. E. Malpas and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 52, 109(1980).〕

看来在本节中做一些补充是应当的，即扼要地举出无辐照时，电极上热的或应力的测量技术。直接测量电极上的温度变化，无论是把整个电解池放于量热器中，还是用一个附加的热敏电阻，都可以给出电极反应的热力学信息，并且指明那些放热或吸热的过程[48~50]。与此类似，在固体电极上，由于表面过程或是双层电容

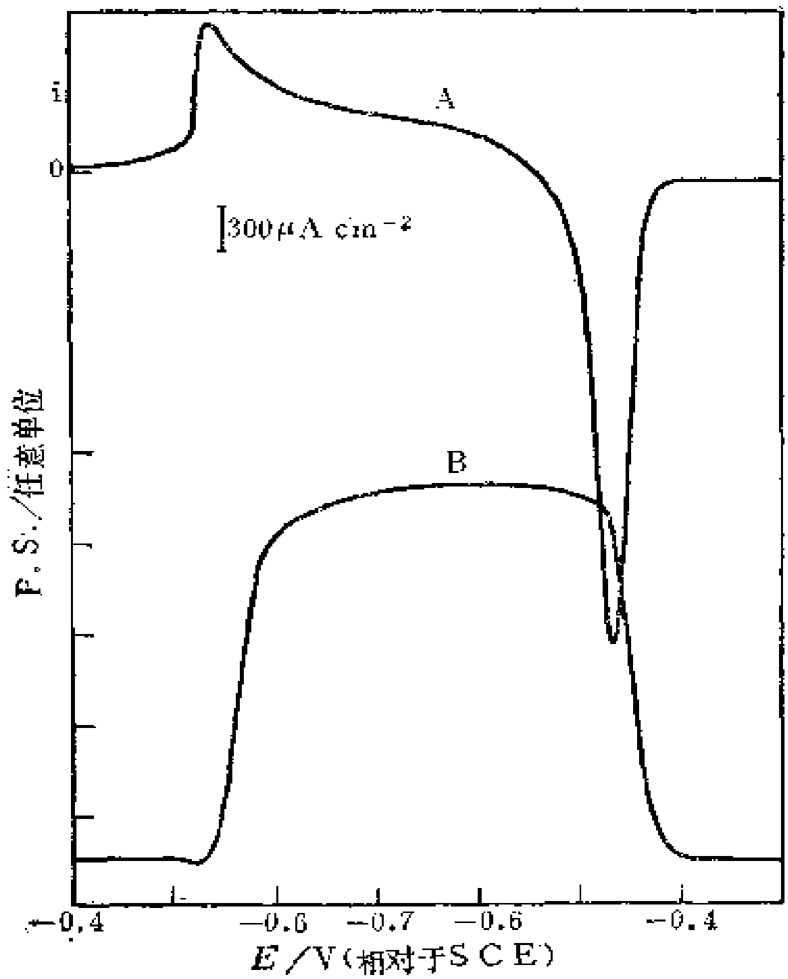


图 14.1.22　在−0.4到−0.7V（相对SCE）之间扫描，HV^{2+}还原和沉积的$HV^{+}Br^{-}$氧化时〔见(14.1.17)〕，同时作出的循环伏安图谱（A）和压电信号（B）。电极辐照是用550nm的斩截光（96Hz）。电势扫描速度为20mV/sec。在还原时（沉积）电极呈深紫色，在氧化时（溶解）为白色。〔此电显色（*electrochromic*）过程的意义在于有可能应用于显示器件〕〔引自R. E. Malpas and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 52, 109(1980).〕

的变化所引起的应力变化也可以用附加的压电晶体检测出来[51,52]。

14.1.5　喇曼（Raman）光谱

喇曼散射实验通常是用一个不被样品吸收的光去激发样品。这种光线的大多数直接通过体系，或是被弹性散射〔雷利（*Rayleigh*）

4 效应），也就是说，它被散射时没有光子能量的变化。然而，某些光子要与试样进行能量交换，并且是非弹性散射，有反映能量损失或增加的波长变化。这个过程就是喇曼效应[53,54]，它可以根据观察散射的光子之能量特征变化提供许多有关试样的定性的信息。

这种散射过程可以从图14.1.23 *a* 中所描述的情况来观察。入射的光子可以想象成一个抬高的分子的“虚构状态”，它是体系的一个非稳定状态。无能量损失的直接再发射引起雷利散射，并再发射至终了状态而不是初始状态给出喇曼散射。应当注意，喇曼效应相对于入射光的能量来说将产生具有离散的能量差的光。这些差值对应于分子振动的常规模型的量子。通常我们研究斯托克斯（*Stokes*）线，它是在比激发能量还低时的喇曼发射。但是，当从具有某些初始振动活化作用的体系散射时，所散射的光子也可以具有比入射光高的能量。这些反斯托克斯分支通常用处不大，因为它的强度较低。

喇曼散射的概率与一定的选择规则有关，但是在大多数情况下是很小的。因此，实验必须有强的光源和高的试样浓度。

近来，人们对共振喇曼效应有很大兴趣[54,55]，这种效应对散

5

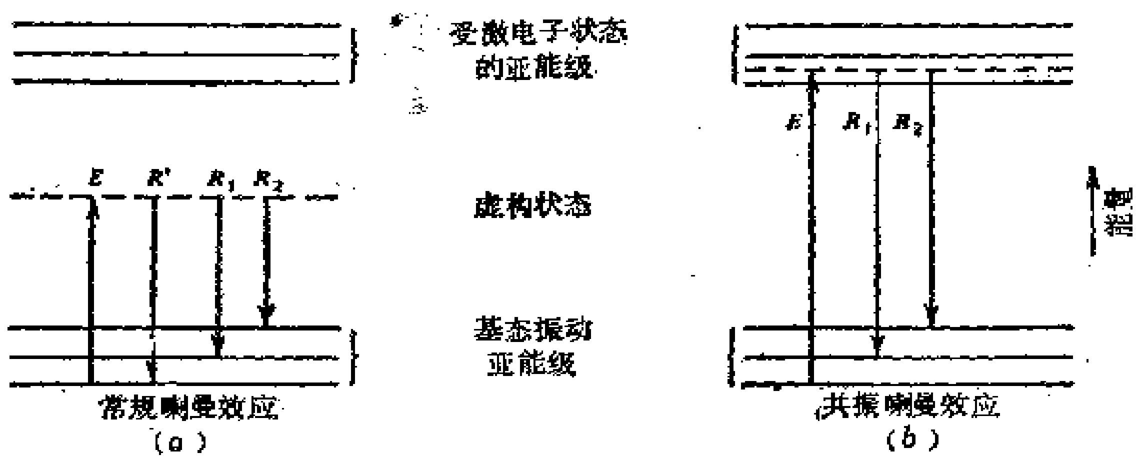


图 14.1.23 喇曼散射的示意图。激发（E）至非稳定虚构状态，服从能量不变的雷利散射（R'），或服从等于振动量子的能量变化的喇曼散射（R_1和R_2）。（*a*）常规喇曼效应是在完全非吸收区中激发。（*b*）共振喇曼效应是激发至非常接近的可以吸收跃迁的状态

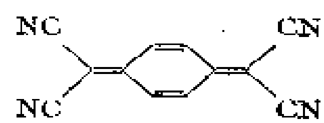
射效率有很大的提高。在图 14.1.23*b* 中给出一个示意图。激发是到吸收带内，形成一个与体系稳定状态的能量几乎相同的虚构状态。相近-共振电子干扰作用，使得分子与光线之间发生非常有效的相互干扰作用，从而使散射概率增强10^4到10^6因子。

因为喇曼实验总是测量激发量的100到3000cm^{-1}量级的小的能量移动，所以单色光源是其基础。由于需要高强度的光，所以普遍采用激光。高分辨率的双单色仪用来把喇曼线从强的雷利线中分离出来。在电化学情况中，通常是对工作电解池中的物质进行测量。因为不需要透明电极，所以在电解池的设计中对其几何尺寸的选择上就有较大的灵活性[56]。

范杜恩（Van Duyne）与其合作者首先发展了共振喇曼光谱电化学[56～60]，它通常用于试验电解产生的物质。图14.1.24中的光谱就是一个很好的范例，它记录的是下列体系[57]

$$\mathrm{TCNQ} + e \rightleftharpoons \mathrm{TCNQ}^{\bar{\cdot}} \qquad (14.1.18)$$

此处TCNQ是四腈基醌二甲烷



TCNQ溶液的电量整体还原产生阴离子自由基。很容易看出，这些光谱有非常高的信息量。它们可以用来作为判据，象红外光谱那样解释标称未知的电解产物[58]。另外，它们可以作为基础来解释试验物质的电子的和振动的性质的信息[56,57,60]。

在法拉第活性电极上，扩散层中的物质也可以给出喇曼数据[56,59]。当电极用重复的双阶跃波形，例如短时间的正向电解和长时间的反向阶跃循环时，使单色仪缓慢扫描可得到整个的光谱。

此外，在实验过程中，维持单色仪在所选的谱线上，可以得到喇曼强度的暂态过程。在图 14.1.25*a* 中给出一个范例[59]。由于这个结果是正向电解50msec，反向电解950msec的1000次循环的信号平均，所以全部实验需时1000sec，喇曼强度标志着产生的产物总量，因此它与透射实验中所观察到的吸收率-时间暂态过程，以

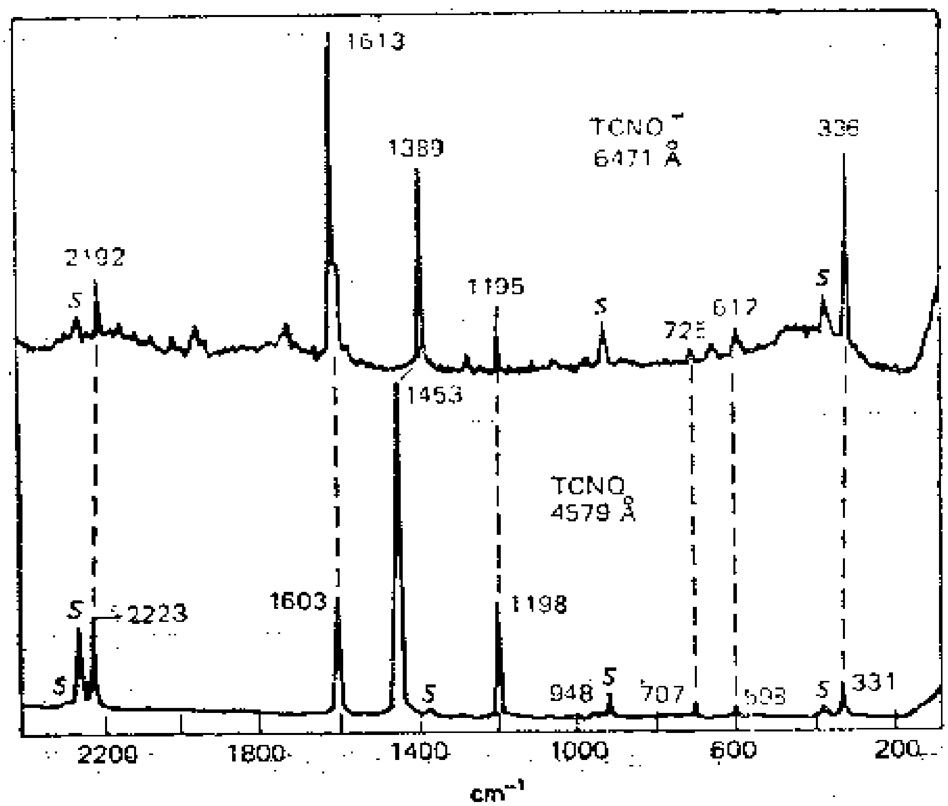


图 14.1.24 TCNQ和在－0.10V（相对SCE）下电量法还原时电产生的TCNQ$^{\bar{}}$ 的共振喇曼光谱。初始TCNQ是存在于含0.1M高氯酸四正丁基铵乙腈溶液中，浓度为10.9mM。激发波长在图中示出。横坐标是相对于激发谱线的频率移动。S表示溶剂的常规喇曼带。〔引自D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* ,98, 4029(1976).〕

及与计时电量法中电量-时间曲线相类似。正向应给出信号正比于$t^{1/2}$，反向应得出强度正比于$t^{1/2}-(t-\tau)^{1/2}$，这里 τ 是正向的时间。两个图应当有相同的斜率（习题14.8）。图14.1.25*b*的图形证明了此预料。应该指出，这些实验是选择性很强的，因为被监测的喇曼线是很窄的，所以，来自溶液中其它物质的干扰可能性很小。这种技术仍处于发展阶段，但由于它把化学选择性与定量地比较扩散-动力学模型的现实性结合得非常之好，所以对于电极过程机理的判断给予了令人鼓舞的前景。

另一个有意义的领域是利用喇曼光谱描述吸附物质[61~69]。如果这个方法可以发展为一个普遍的方法的话，就可以得到化学吸附

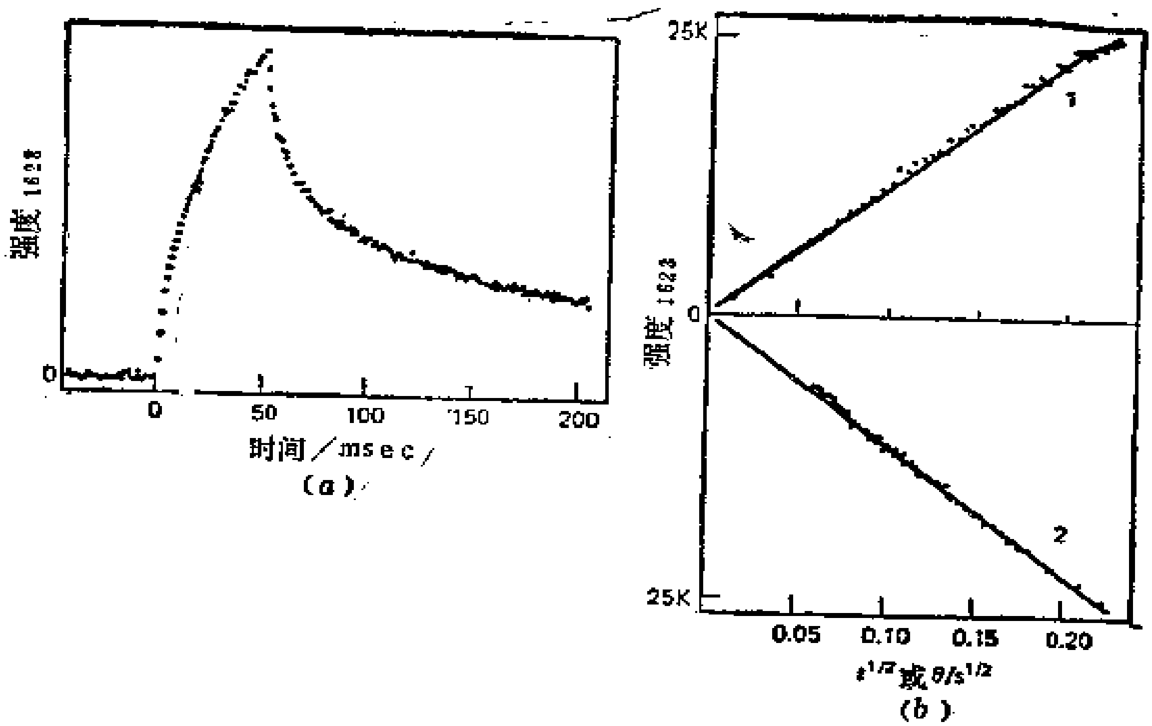


图 14.1.25 (a) 在50msec阶跃产生和950msec阶跃再还原中的N, N, N', N'-四甲基-对苯二胺（TMPD）阳离子自由基的共振喇曼强度暂态过程。用1000次实验平均。在6120 Å下激发，$TMPD^{\dagger}$ 1628cm^{-1}谱线的强度。[TMPD]＝3.0mM在CH_3CN中。(b) 正向强度（1）对$t^{1/2}$，反向强度（2）对$\theta = t^{1/2} - (t-\tau)^{1/2}$的图。数据取自（a）中的暂态过程。[引自D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal, Chem*., 66, 235(1975).]

物质的键与相对取向的详细信息，这是非常有利的。从弗莱希曼（Fleischmann），亨德尔（Hendra）和麦克奎兰（McQuillan）研究银电极上吡啶吸附的最早报导的成果中看出[61]，人们对上述问题可能性正在进行深入细致地研究。上述体系仍是最广泛研究的对象。奥尔布雷克特（Albrecht）和克赖顿（Creighton）报道的结果[65]，示于图14.1.26 *b* 中，它表明当银电极先阳极极化，然后还原产生新鲜的银表面时，可观察到吡啶的喇曼线有很大增强。杰马尔（Jeanmaire）和范杜恩首先认识到，吸附物质的信号是可以观察的，因为在吸附状态下，散射效率格外地增大（大概是10^6倍）。目前对于这种增强的原因尚不完全了解，并且它已成为人们主要的

研究对象[66,70,71]。如果它是非常普遍的现象，则可以预料用喇曼方法研究一些吸附物是会迅速得到发展的。

所有喇曼实验的主要缺点与信号的强度有关。低强度与需要高分辨率就必须有灵敏的光学体系和在暂态实验中缓慢的扫描时间，或者要有信号平均设备。因此，目前对化学不稳定体系的研究的能力有限。此外，样品的荧光性可能造成严重的基底干扰。对于仪器的改善，例如加入多元光学检测器，以及采用新的实验技术以预期在不久的将来使这些问题得以解决。

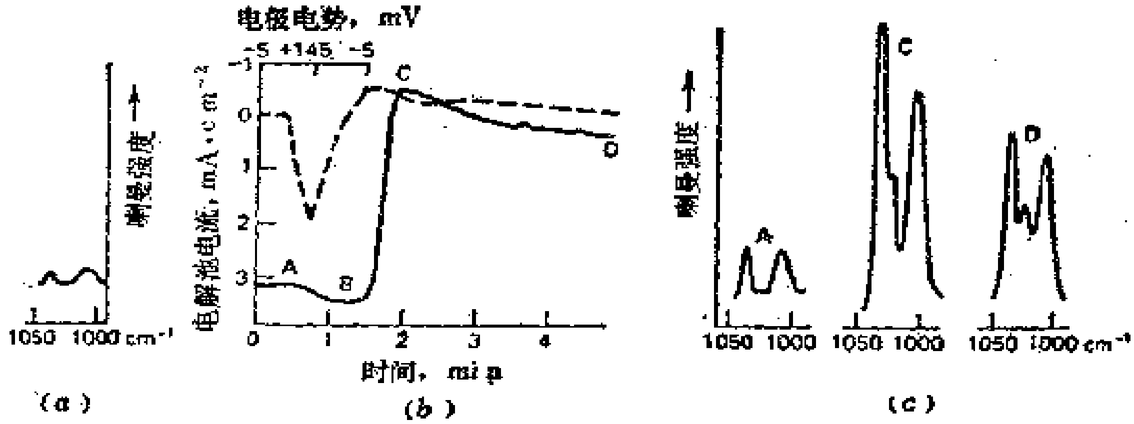


图 14.1.26　(a) 在0.01M吡啶和0.1M KCl的水溶液中，在开路情况下，新鲜清净的银电极的喇曼光谱。激光源在5145 Å = 100mW。(b) 在施以三角波电势时，在1025cm⁻¹下信号的变化（——）和电解池的电流（……）。激光源=9mW。强度标度与 (a) 相同。(c) 在 (b) 上的A，C和D点附近记录的吸附物的喇曼光谱。A的光谱放大了10倍。〔引自M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 99,5215(1977).〕

14.2　电子和离子能谱

以检测样品放出的或是与样品相作用的荷电粒子为基础的表面和薄膜分析技术发展得异常迅速[72~76]。在这方面发展很快的动力，是对电子器件诸如集成电路的制造过程中所用的薄膜体系要求标征。在涉及表面问题的另一些科学和技术领域中，用这些手段来研究也是有益的，电化学领域也可享用。这些方法是很有效的，并且可以确信在将来会更广泛地用于电化学问题中。

它们的共同特点是测量在高真空（$10^{-5}-10^{-7}$torr）或超高真空（$<10^{-8}$torr）下完成；因此，任何所研究的电极表面都必须由电解池中取出，尽可能地冲洗净，使溶剂干燥，然后放在真空中进行实验。一般不可能就地进行实验。要求把样品转移到没有电解液的体系中，这往往会造成被分析的界面与需要研究的电解池中的情况有很大的不同。为了解决这个问题曾经设计了一些专门的设备[77~80]，但是，在转移过程中一些人为的因素也总是会使其变化的。

14.2.1 X-射线光电子能谱[73~75,81~83]

如果用单色X射线（诸如在1486.6eV下的Al K_α线或1253.6eV下的Mg K_α线）照射样品，电子将从样品跃入周围的真空。这些电子中的一部分将由构成晶格的原子的深部能级跃出，这些电子是我们现在特别感兴趣的。如果原子非常靠近表面（≲20Å），则不存在非弹性散射的电子逸出的概率就高，并且动能不会受到很大损失。我们的兴趣在于非散射电子对其真空中动能的分布，即光电子能谱。这种方法即所谓的X-射线光电子能谱（XPS），或有时叫做ESCA（“化学分析用的电子能谱”）。

激出一个电子的光子能量必然是守恒的，可用下述四项表示[82]，即

$$h\nu=\mathbf{E}_b+T+\mathbf{E}_r+\phi_{sp} \tag{14.2.1}$$

这里最重要的两项是能谱仪中电子的动能T和由初始态移除电子所需的能量，即结合能$\mathbf{E}_b$。因为结合能是离散的，对于不同的原子能级是很固定的，我们可以预期到离散的动能T对应着这些能级；因此，光电子能谱显示的一个峰都对应着每一个能级。与给定的峰相关联的结合能近似为$h\nu-T$。为了准确测定结合能必须对在逸出中心的反冲能$\mathbf{E}_r$（通常很小）和光谱功函数ϕ_{sp}（3-4eV）等进行一些小的校正。

从分析的观点出发，XPS的用途是在表面区不严重的损坏下给出该区的原子信息。一些有关氧化态的信息也可以得到，因为在一

定轨道上的电子的结合能受其电子环境的影响不大。因此，我们可以清楚见到，例如由胺中的氮硝基中的氮发出的1s电子，其峰是不一致的（见下）。通常，所讨论过的表面和薄膜的分析手段，对于原子存在的化学形式并不很有效，XPS的功用是提供一些此类信息，这使得它在电化学使用中是有用的。

对于整个周期表中的原子，除氦和氢外，都可以检测出XPS信号。灵敏度的限度是0.1原子百分数，除较轻的元素外，它们一般可以检测的量为1～10%。

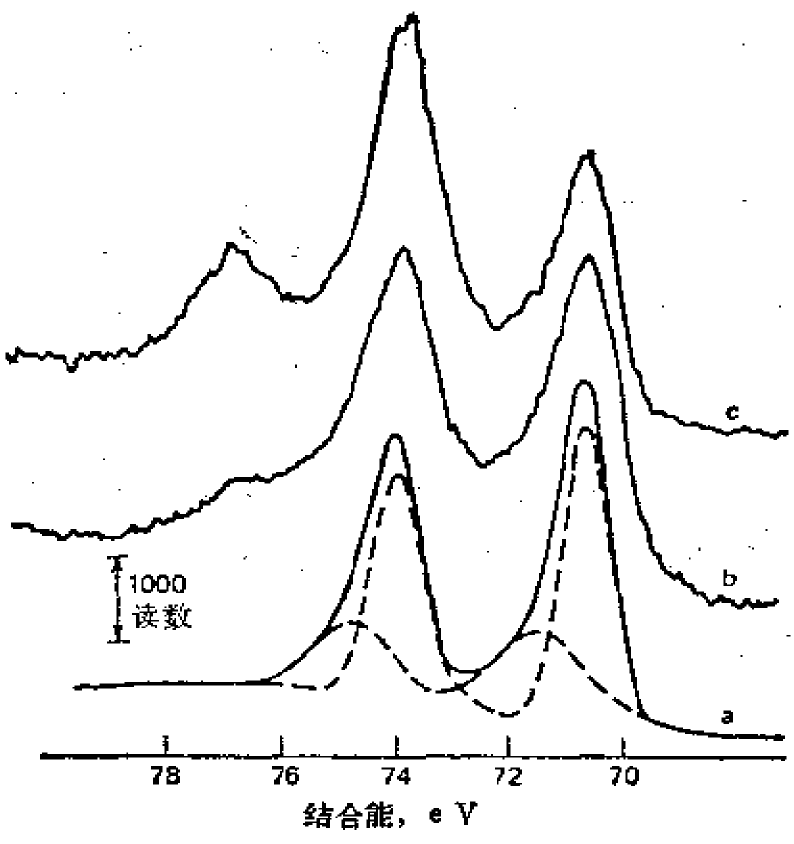


图 14.2.1 Pt 4f能级的XPS响应。铂箔的处理是 (a) 400℃下用H_2还原10hr，再在400℃(10^{-5}torr) 脱氢5小时，然后在常温下暴露于纯O_2中 (1atm)。 (b) 在+1.2V电化学氧化和 (c) 在+2.2V (相对SCE) 电化学氧化。在 (b) 和 (c) 中电解液是1*M* $HClO_4$。为了清楚起见，曲线进行了垂直移动。〔引自K. S. Kim, N. Winograd, and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6296(1971).〕

标明阳极氧化膜是XPS非常有用的一个方面。图14.2.1是用三种不同方法氧化的铂试样的能谱[84]。曲线a表示的是先在H_2中还原然后暴露于常温的O_2中的试样。由Pt 4 f (7/2)和4 f (5/2)轨道产生的两个峰，每一个峰分解为两个组元。较大的是铂，较小的是吸附了氧原子的铂。电化学氧化的试样（曲线b和c）表现出有较高的结合能结构，显示出有较正的铂中心。这个特点是PtO和PtO_2氧化物所决定的。把曲线分解，则有可能确定出不同形式的相对贡献，如表14.2.1所示。

表 14.2.1 所确定的氧化的铂表面组成①

物 质	结合能，eV		相对峰面积②		
	4f(7/2)	4f(5/2)	+0.7V	+1.2V	+2.2V
Pt	70.7	74.0	56	39	34
$PtO_{ad.}$	71.6	74.9	39	37	24
PtO	73.3	76.6	<5	24	22
PtO_2	74.1	77.4	0	0	20

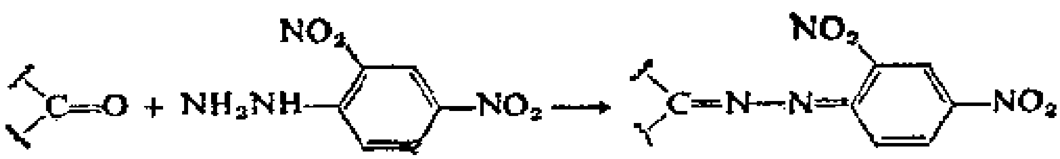
① 引自K. S. Kim, N. Winograd, and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6296(1971).

② 氧化是在所指出的电势下（相对SCE）进行3分钟。

XPS峰常常是宽广的，这说明有象图14.2.1所示那样的，严重的重叠，曲线的分解被广泛地应用着。显然必须小心从事，最好是预先知道混合物中组元物质的真实的单组元能谱。

XPS给予很大贡献的另一个电化学领域就是表面修饰。图14.2.2 *a* 的数据说明用γ-氨丙基-三乙氧基硅烷处理玻璃碳表面的结果，导致"胺官能团化"的碳表面[85]。硅和氮峰的出现，以及碳响应的下降，证明表面上存在着这些试剂。这种信息在下面的表面合成中特别有用。

类似的情况[85]在图14.2.2 *b* 中给出。二硝基苯基肼（DNPH）与表面作用认为产生的是醌型表面中心的腙衍生物：



XPS谱（曲线B）表明有高结合能的硝基中的氮，以及较低氧化度的低能的氮的单独的峰。把电极维持在比约－0.8V（相对SCE）更负的电势会使硝基形式的峰消失，而使其它的峰得到加强。于是看出硝基官能团在法拉第过程中被还原了。

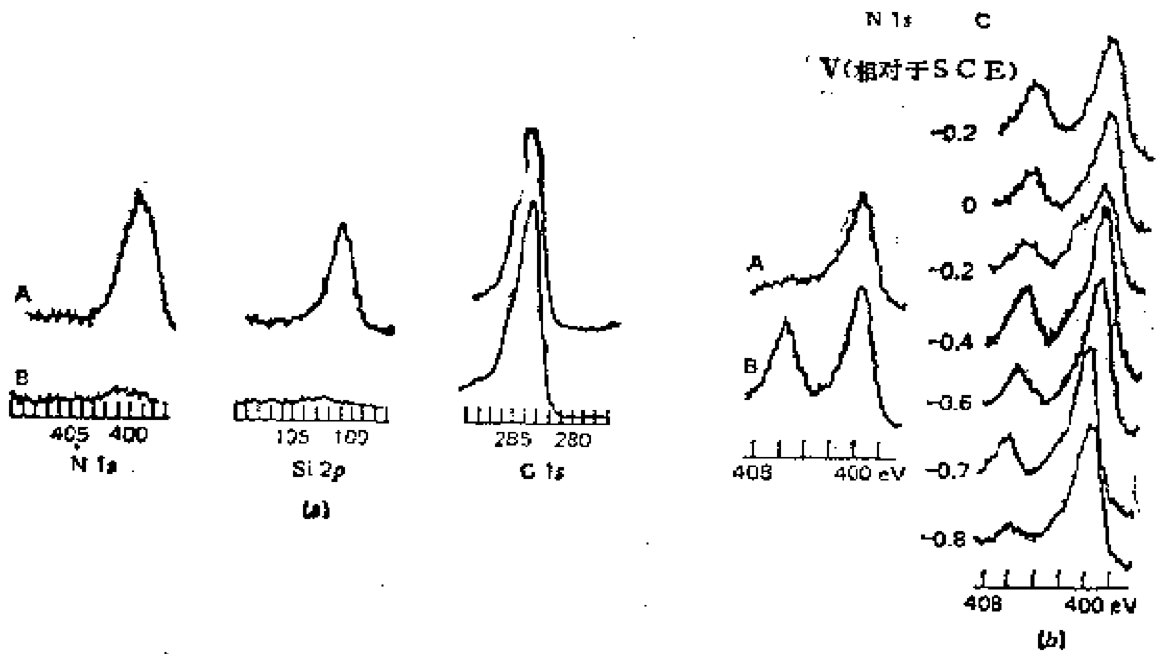


图 14.2.2 衍生化的玻璃碳电极的XPS响应。（a）曲线A是用γ-氨丙基-三乙氧基硅烷。曲线B是未处理过的表面。（b）用DNPH处理过的表面氮1s谱；A，衍生化的电极在0到－1.2V（相对SCE）之间循环；B，新修饰的电极；C，把样品在指定的电势下维持3分钟的一系列情况。〔引自C. M. Elliott and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 48, 1247(1976).〕

近来，对于金属原子的亏电势沉积现象（10.2.1节）及吸附原子与其底层之间相互作用的本质给予了很大的重视。在图14.2.3中我们可以见到，在Pt上Cu的吸附原子的Cu2*p*(3/2)电子的结合能

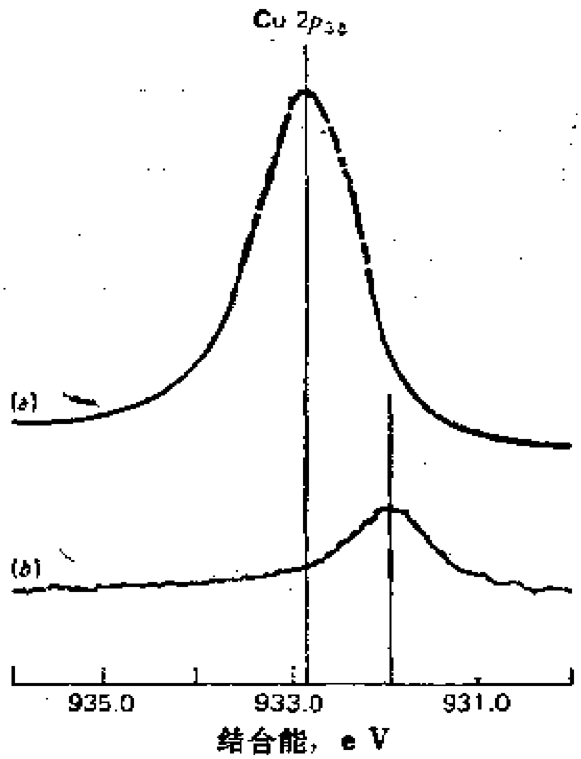


图 14.2.3 铜的XPS响应。（a）由 Ar^{+} 束就地浸蚀清净的整体金属。（b）在亏电势下沉积于铂上的铜。〔引自J. S. Hammond and N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.*, 80, 123(1977).〕

与整体铜的数值有很大不同[86,87]。结合能的负移说明所沉积的铜不是氧化型，而是具有不同电子环境的金属原子。

14.2.2 俄歇电子能谱[73~76,83~88]

如果在原子的内层能级产生一个空位，例如可以是用X射线照射，也可以象上述那样用电子照射，那么可以预料将会由高的能级的电子来填满这个空位。图14.2.4就是这个过程的示意图，硅中K层的空位由L_1电子填充。这个张弛过程所放出的能量差是1690eV，它可以完全以光子形式放出（X射线荧光），也可以是从原子发射出俄歇电子。在图14.2.4的例子中，俄歇电子由$L_{2,3}$层而来。所必须之能量损失1690eV，将分为电子由样品移除所需之能量（大多为其结合能）和其维持进入真空中的动能。由于转移总能量和结合能都是完全肯定值，故俄歇电子进入真空的动能也就是肯定的。测量电子对于动能的分布，我们就可能得到一个能谱，它将表现出离散的俄歇能量的尖峰。每一个俄歇线对它起源的原子都是特征的，可以用来分析定出该物质的存在。

俄歇转移通常较方便的是分别以三个字符来标注原始空位的层，填充的电子层和发射俄歇电子的层。因此，图14.2.4中的转移应称为KL_1L_2或KL_1L_3过程。任何一个给定的原子都可以表现几个

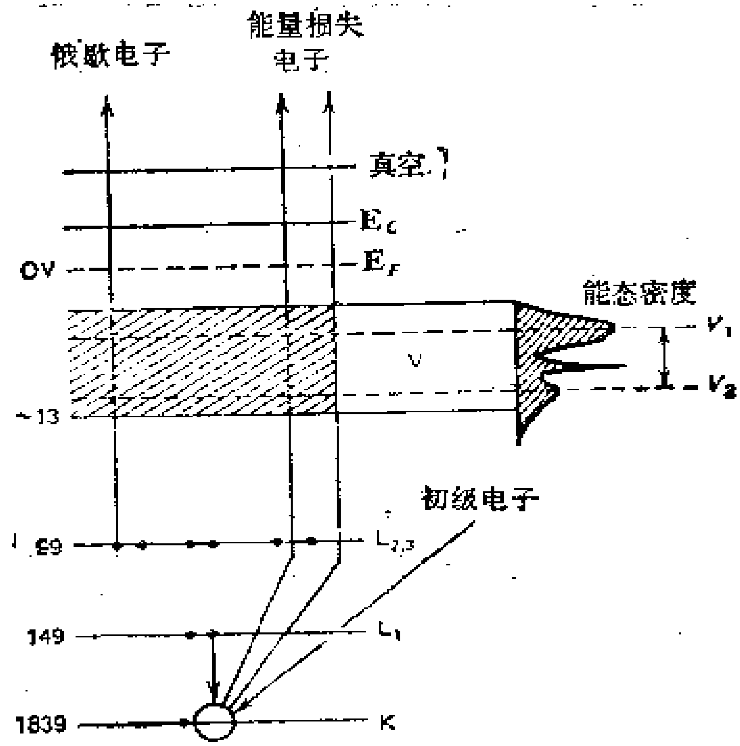


图 14.2.4 由硅上俄歇发射过程的示意图。由入射电子所致的原子初始离子化。此电子与从K层逸出的电子脱离样品作为"能量损失电子"。相对于费米能级E_F(14.5节)的能级在左边给出。〔引自C. C. Changin "Characterization of Solid Surfaces," P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds.,Plenum, New York, 1974,Chap. 20.〕

俄歇转移，因此，在能谱中有几条线。

如果电子在通过样品时是非弹性散射，它在真空中的动能将与特征的俄歇能量不同，它给出的只是俄歇线重叠的宽的连续线。因此，俄歇电子能谱（AES）严格地说是一种表面技术，只是距表面约20 Å深的原子可以给出非散射电子。

在大多数仪器中，用电子束激发样品。包括俄歇电子的发射和散射电子的能谱，以导数形式的读数从其动能来分析，这样在宽广的连续谱上可以较容易地看出尖的俄歇结构（图14.2.5)。

除氢和氦以外的所有元素都可以看到AES信号，但是除很少的情况以外，线的位置不足以分辨出关于氧化态的信息。检测限度通

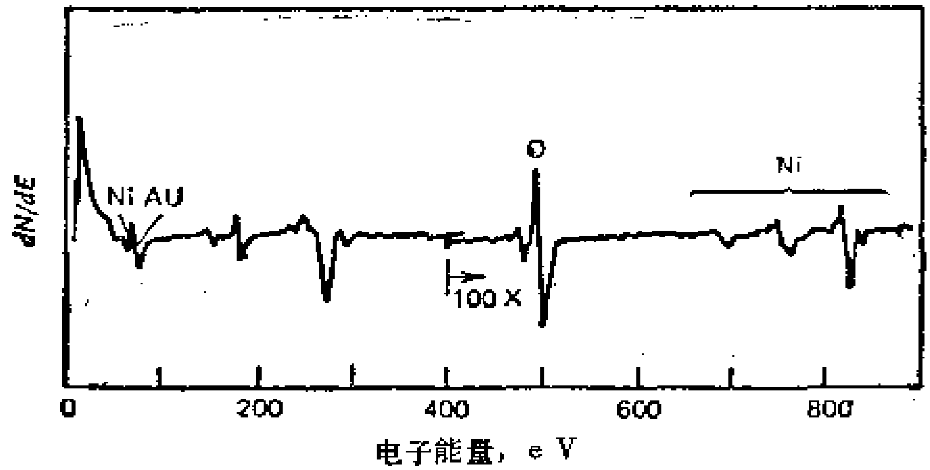


图 14.2.5 在镀镍的金表面上，氧化镍的导数俄歇能谱。氧化物足够薄，以致可以观察到69eV的Au峰。在150到300eV的额外的峰是表面上的杂质S, Cl和C所致。〔自S. H. Kulpa and R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1588(1977).〕

常约0.1到1原子百分数。电子束在一些情况中可以破坏样品。

某些所谓的扫描俄歇微探计（SAM）仪器给出电子束二维的扫描控制，这样可以进行表面位置函数的分析。可用典型值的1到10μm的束的直径来控制空间的分辨。

在大多数装置上最有用的性能是可能获得样品深度函数的俄歇响应。称为深度分布的技术是通过溅射过程，用高能离子束（诸如Ar^+)浸蚀样品。在浸蚀某一时刻之后，可以记录俄歇能谱，或者也可以记录俄歇线的强度对浸蚀时间的关系，以得到具体元素对深度的分布。在这种方法中可以产生的主要假象是高能离子束对样品的均匀化，以及差异溅射，也就是一种元素的逸出速度比别的快。

AES非常广泛地用于标征阳极膜，特别是腐蚀界的一些研究人员最感兴趣。图14.2.5中的能谱涉及到镍在空气中变色的研究，俄歇深度分布法曾用来测定样品暴露过程中膜组成和厚度与环境条件的关系[89]。图14.2.6是在GaAs上形成阳极膜的深度分布[90]。(*a*)中的结果说明电化学形成的氧化物的区域实际上是很复杂的，其中包含着四个变化着的砷-镓比的不同区域。热处理（图14.2.6*b*）相当大地改变着分布，尤其是扩大了富镓表面区域。这类结果对于那

些依赖于膜性质的，诸如钝化层或绝缘阻挡层等先进工艺，最为有用。

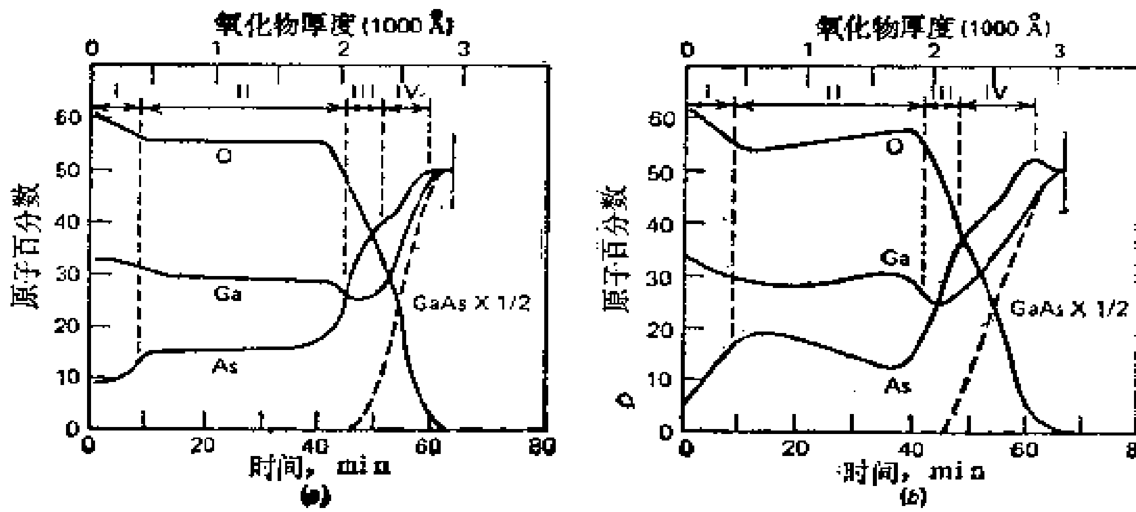
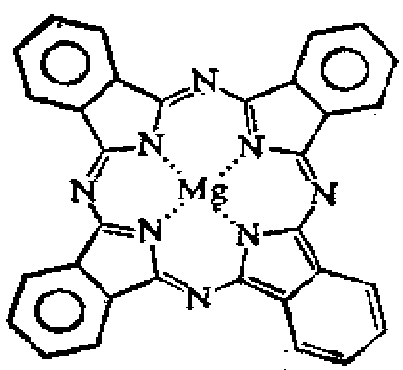


图 14.2.6 在H_3PO_4溶液中氧化的GaAs的AES深度分布。纵坐标校正了相对俄歇强度和差异溅射速度。横坐标为溅射时间。厚度坐标是近似的。罗马字表示氧化物层中不同组成的区域。最右方是整体GaAs。(*a*) 只用电化学处理。(*b*) 再加以250℃退火步骤。〔引自C. C. Chang, B. Schwartz, and S. P. Murarka, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 922(1977).〕

俄歇技术在说明薄膜电极中电化学诱导变化的特性方面也曾表明是有用的。例如酞菁镁（MgPc）的膜（500～2000 Å厚）：



它沉积在有金接触层的玻璃基底上[91]。因为酞菁在电催化体系中是有用的，所以对它作为电极材料的一些性质是感兴趣的，并曾经

用此法进行过研究[92,93]。在约比0.6V（相对SCE）正的电势下，我们一般见到MgPc膜有很大程度的氧化，并要改变颜色。图14.2.7是一组俄歇深度分布，它说明由于氧化，在膜中所产生的电荷将被电解液中引出的阴离子所抵消。提供这些离子看来需要很大的晶格性能的改变。

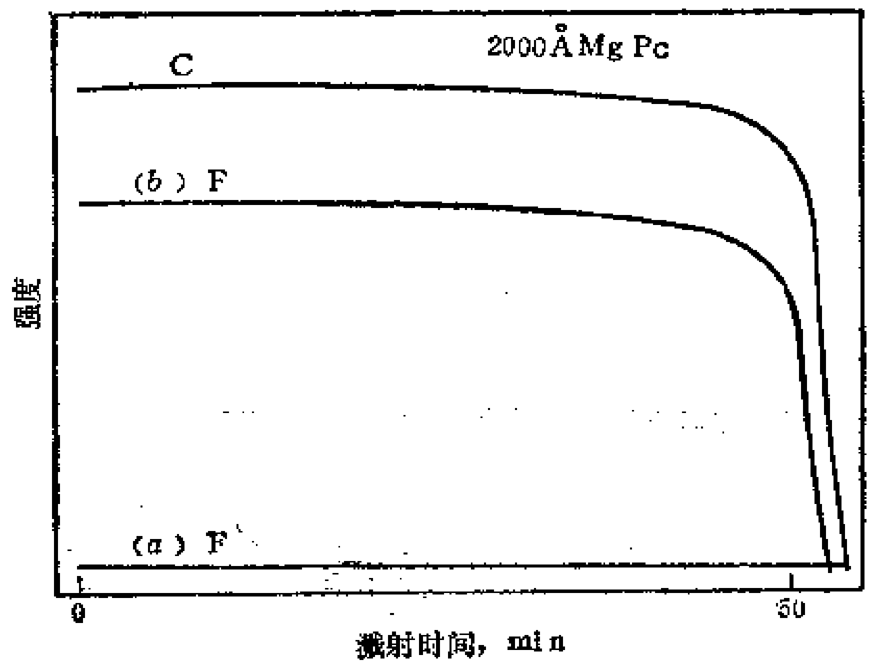


图 14.2.7　在2000Å厚的MgPc膜中碳和氟的AES深度分度。用单独的样品的碳分布标化出共同值。（a）MgPc膜浸入0.1M KPF_6水溶液中。（b）MgPc膜在0.1M KPF_6溶液中氧化

14.2.3　低能电子衍射[94,95]

逸入真空中的电子其动能在10到500eV时具有德布罗依（de Broglie）波长的埃数量级；因此，可以预期这个电子的单色束从有序固体上反射成衍射图谱，将能提供固体结构的信息。这种效应就是低能电子衍射（LEED）的基础。

LEED实验与其它型式的衍射实验有很大的不同，探测束不能深入样品到几埃以上的距离，并且没有非弹性散射和能量损失。因此它测试的样品不会是三维固体，而任何观测到的衍射都是表面的

二维的。因而LEED是研究表面上原子几何构造的非常特殊的手段，它曾广泛地用来研究气相的吸附，以及气相/固体表面上的催化作用。近来，一些电化学家开始把它用于说明他们感兴趣的表面[77~79,96,97]。

图14.2.8是典型设备的示意图。腔内总是处在超高真空（$<10^{-9}$ torr）下，因此在实验过程中，表面保持洁净。电子束直射样品，沿某一固定的线衍射。栅滤去非弹性散射之电子（处于较低能量的），并且使衍射的电子加速射向荧光屏。在屏上可以观察到光亮的斑点，并从观察孔摄影下来。改变栅上的信号及电子束的能量，这个体系的设备也可以做AES实验。常可见到LEED/俄歇体系联用，因为在LEED研究过程中，用AES监测表面的杂质或吸附是方便的。

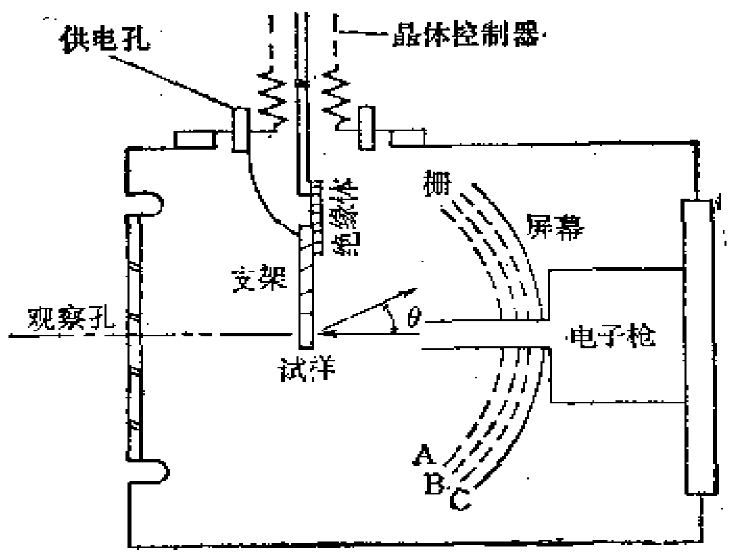


图 14.2.8 LEED设备的示意图。〔引自G. A. Somorjai and H. H. Farrell, *Adv. Chem. Phys.*, 20,215(1971).〕

各种斑点图可以以非常直接的方式从不同的表面结构来解释。为了叙述结构和它们相应的图谱有标准注释[94,95]，但这已超出我们这里深入研究的范围。

在电化学实验中，LEED用来确定电极在用于电解池以前的表面单晶结构〔诸如铂的（100）平面〕，然后监控它浸入或电化学处

理时所发生的变化。我们常常可以见到，例如单晶表面当与电化学介质相接触时，本身将会再构造，得到新的表面结构[77,96]。

14.2.4 质　谱

电化学家常常使用质谱作为鉴别电解产物的一种手段，但是此方法是一种常规方法，这里不需详述。

布龙金施坦(Bruekenstein)和姚加德（Rao Gade）所报导的设备是非常特殊的，他们把质谱仪直接联接到工作电解池上以监测电解的气体产物[98]。多孔铂电极装在玻璃烧结体上，作为质谱仪引入口的联接管子的末端。气体产物，诸如O_2，NO，或NO_2，通过多孔隔板进入可进行动态检测的质谱仪。

对电化学还有兴趣的是二次离子质谱(SIMS)，它是研究表面和薄膜的另一种方法[75,76,99]。此法是用高能初级离子束（诸如15 keVCs^+）轰击表面，以溅射浸蚀表面，且由表面组分产生二次离子。对这些离子进行质谱检测。用初级束扫描可做出二维特性，监控一个单离子强度对溅射时间的关系可以得到深度分布。与XPS或AES相比，SIMS有较好的检测限度(10^{-4}～10^{-8}原子百分数)。然而，它并不是一个真正的表面技术，因为二次离子产生的效率受控于由初级束造成的薄离子注入层的三维性质（100)。深度分布的假象是由上述情况的界面所引起的。SIMS在过去并没有广泛地被电化学家采用，但是对其产生了很大兴趣，看来这是由于二次离子中包含着分子碎片或者原子集团，这些集团可能对表面结构的化学概念提供了有用的线索。

14.3 电子自旋共振

14.3.1 引言和原理

电子自旋共振(ESR)(也就是通常所说的电子顺磁共振EPR)光谱方法是用来检测和鉴别含有奇数电子的电产生的产物或中间体；即是自由基，自由基离子和某些过渡金属物质。由于ESR光谱

是一项很灵敏的技术，在有利的条件下可以检测出大约$10^{-8}M$水平的自由基离子，由于它能给出信息丰富、明确和容易理解的光谱，所以，它在电化学中，特别是在研究非水溶液的芳香族化合物中得到广泛应用。再之，电化学方法产生自由基离子特别方便，因此常常被ESR光谱工作者用来制备要研究的物质。在文献（101～104）中可以看到一些关于ESR的原理及其在电化学研究中应用的综述。

ESR 测量的基础是检测磁场H中顺磁性物质对频率为ν的辐射的吸收。磁场的作用是引起未配对电子能级的分裂，其量为$g\beta H$，g是光谱分裂或称g因数（它取决于电子的轨道和电子的环境；对

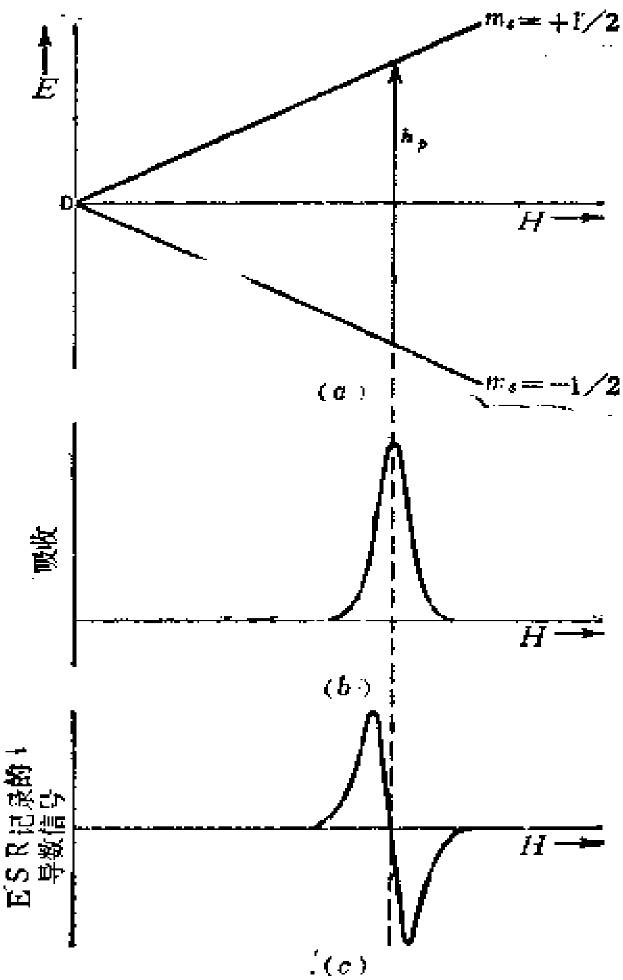


图 14.3.1 ESR实验的原理。(*a*) 磁场中自由电子的能级图。(*b*) ESR吸收率对磁场的关系。(*c*)相敏检波以后所得导数ESR信号

于自由电子和大多数有机自由基物质等于～2)，β是一个叫做玻尔磁子的常数（图14.3.1a）。当磁场满足以下关系时

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \tag{14.3.1}$$

这些能级之间的跃迁是可以观察到的。在ESR光谱中能发现的结构（超精细的结构），是由于含在具有磁矩的分子中的质子和其它核（诸如N^{14}，P^{31}）与未配对电子的相互作用而引起的能级进一步分裂的结果。ESR原理的叙述，以及ESR光谱的解释有许多综述和专著[105~107]。

14.3.2 设 备

商品ESR光谱仪可由Varian，JEOL Analytical, and Bruker Instrument Companies得到。典型光谱仪的框图示于图14.3.2中。这种光谱仪的操作概述如下。辐射源是速调管，对于大多数分析用光谱仪来说，它工作于X谱带区，微波光谱约在9.5GHz，强度为150到700mW。辐射检测是一个二极管，它把微波辐射转换为直流电。样品装入电解池，放在电磁铁两极之间的微波共振腔中。此共振腔构成幻T或循环电桥的一个臂（它是微波等效电阻或阻抗电桥），这样样品吸收微波辐射造成电桥失衡，并使辐射流至检测二极管。灵敏度的改善是靠0.05到40G的调制振幅在100kHz下对总的直流磁场（约3.2kG)进行调制，并用锁相放大检测方法来实现。维持微波辐射频率恒定，并对直流磁场缓慢扫描记录光谱。此谱图以吸收光谱的一级导数（由于检测方法所致）对磁场的函数表示（图14.3.1）。

电化学-ESR实验使用许多不同的样品电解池装置[101~103]。对控制电势电量法或整体电解实验中产生的非常稳定的自由基离子或自由基物质，样品可以在惰气氛下抽取到普通的扁平的或圆柱形的ESR样品管中(图14.3.3a；“外”产生)。把工作电极(诸如铂网或汞池）放在ESR腔内，辅助和参比电极放在腔外装置中的电解池（“内”或“内部”产生；图14.3.3b）也常常被采用。但是，由于工作电极放置于在一定程度上相当于具有远离的辅助电极和参比电

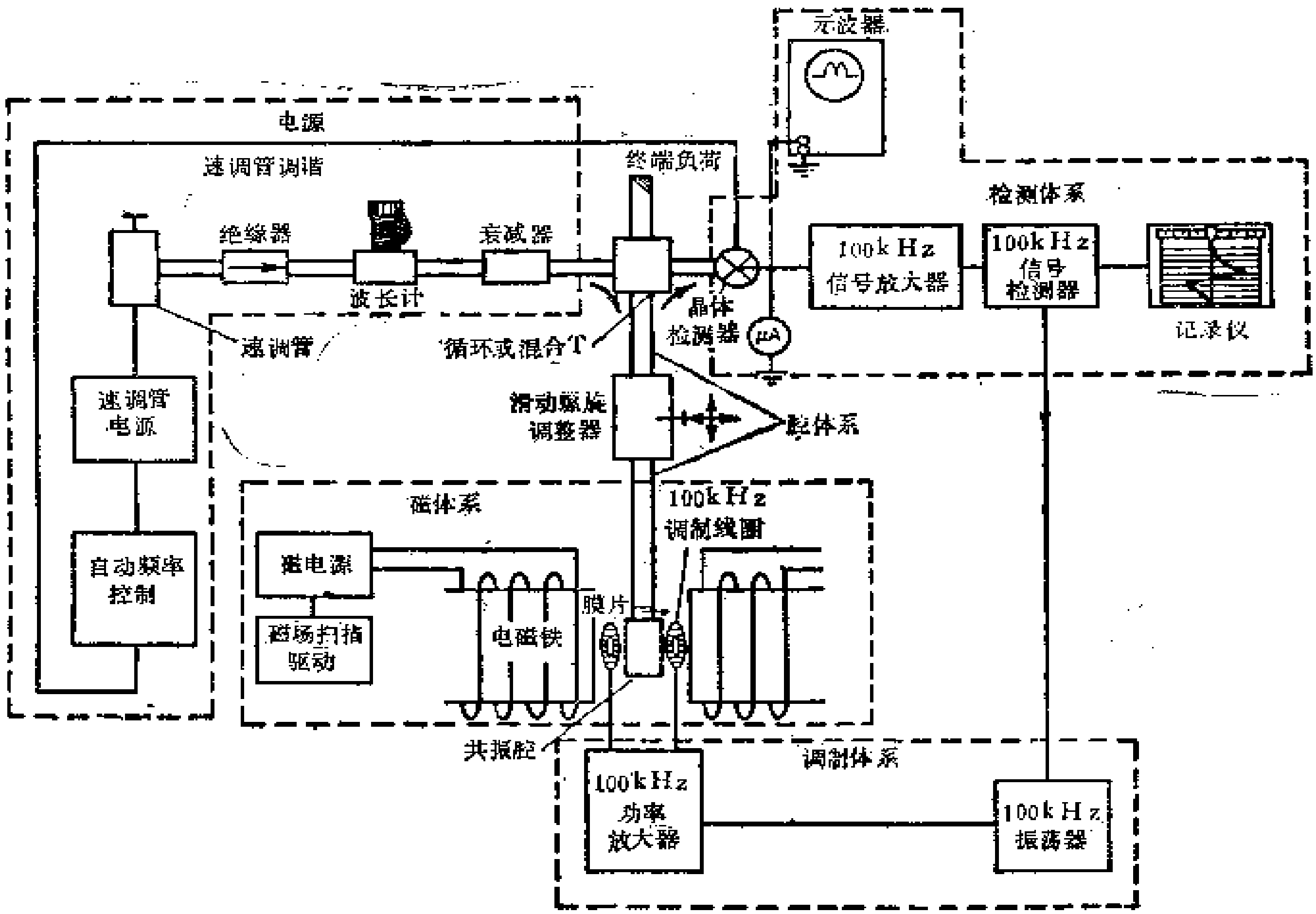


图 14.3.2 采用100-kHz场调制的典型ESR光谱仪的方框图。〔引自 J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications," McGraw-Hill, New York, (1972).〕

极的薄层电解池装置中（见10.7节），所以溶液电阻的影响就很大。它会导致工作电极表面上的电流分布不均匀，且随电解时间在变化着，因此对工作电极电势的控制不可能很好[102,103]。为了回避此问题，提出把全部三个电极都放于电解池中，装置于共振腔内的一小部分[109,110]（图14.3.4）。尽管这些电解池难于制造，它们却可以严格控制工作电极电势，使得实验中可以对ESR信号和电解电流同时作为电势或时间的函数进行监控〔即所谓的同时电化学-ESR（SEESR）实验〕。

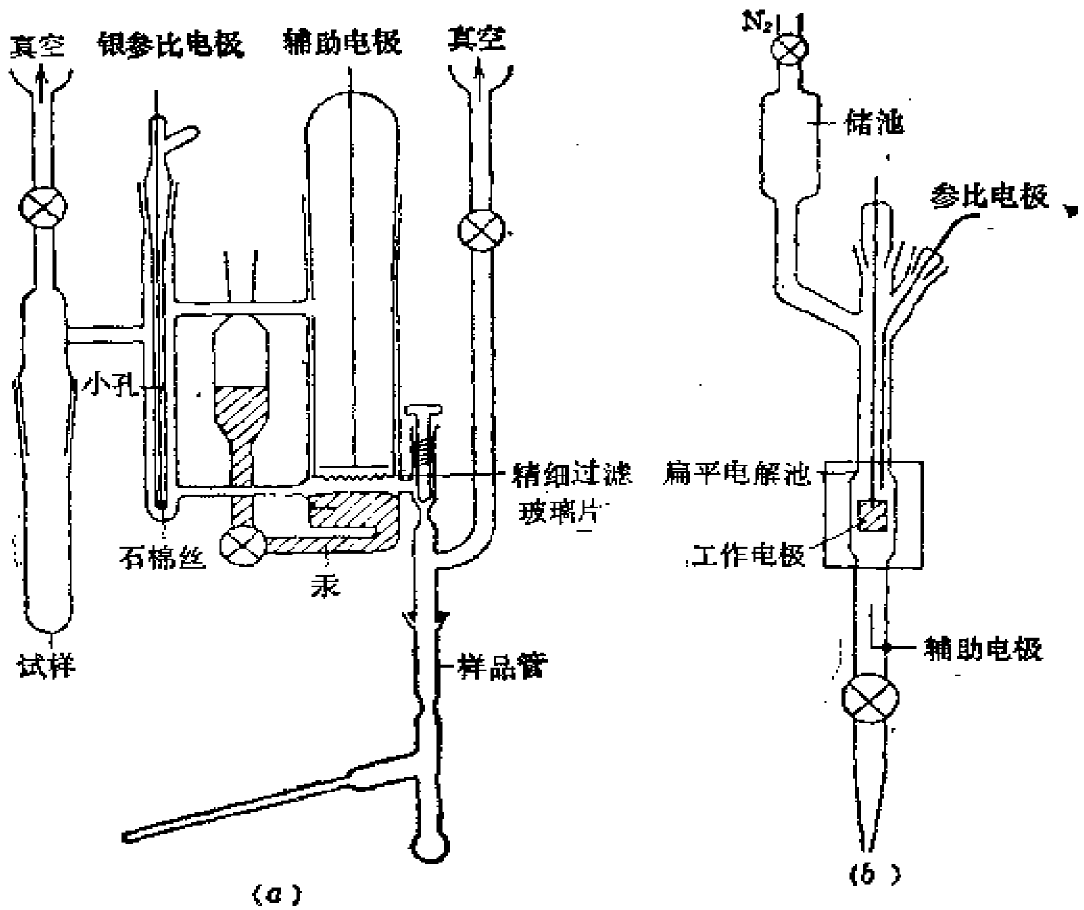


图 14.3.3 ESR-电化学电解池。(a)真空下在汞池上外部产生自由基离子。样品可以移入ESR管中在真空下密封。〔引自J. R. Bolton and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys*, 40,3307(1964)〕。(b)"内"或"内部"产生的电解池。〔引自I. B. Goldberg and A. J. Bard, in"Magnetic Resonance in Chemistry and Biology," J. N. Herak and K. J. Adamic, Eds., M. Dekker, Inc., New York, 1975, Chap. 10.〕

14.3.3 电化学-ESR研究的类型

在许多电化学实验中，只当有ESR信号时，也就是说电极反应的产物是自由基或自由基离子时，才足以给出所希望的信息。终止电解以后，ESR信号保留时间则提供出某物质稳定性和寿命的定性或半定量信息。最早的关于芳香硝基化合生成自由基阴离子的研究[111]，例如

$$PhNO_2 + e \rightarrow PhNO_2^{\cdot-} \qquad (14.3.2)$$

就是这个类型。醌，芳香烃，羰基化合物和活性烯烃的稳定自由基阴离子常常是用这种方法来观察的。类似的芳香烃，杂环化合物（诸如吩噻嗪，噻蒽），以及某些胺类生成稳定的自由基阳离子。在这种实验中，必须确信信号是来自主产物，而不是来自少量副反应给出的自由基离子，这要对使用的浓度所预期的信号水平做某些估计。

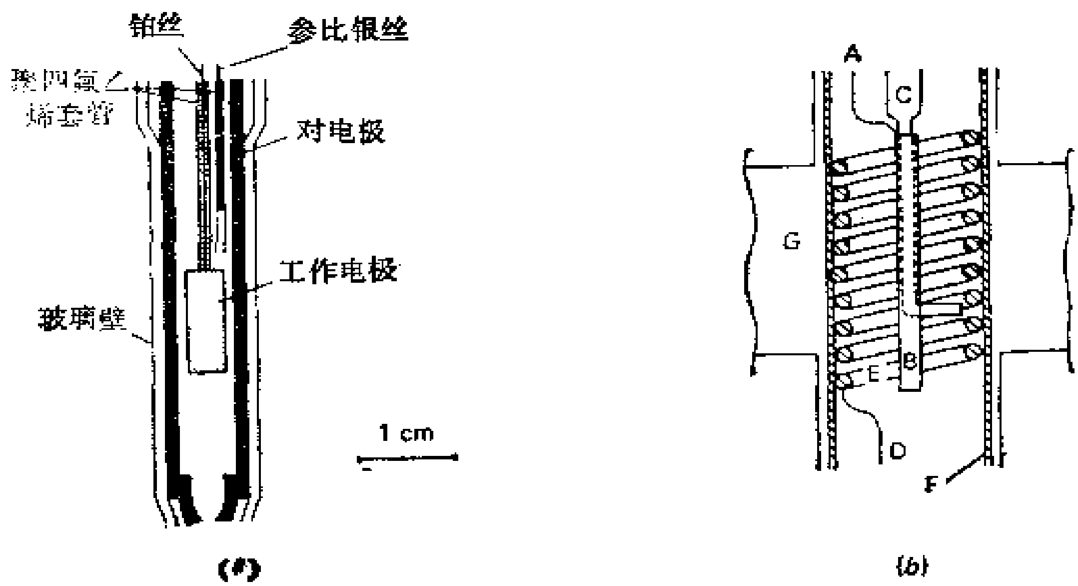


图 14.3.4 同时进行电化学-ESR实验的电解池。(*a*)扁平电解池，铂工作电极和钨辅助电极，用于矩形腔。〔引自I. B. Goldberg and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 75,3281(1971).〕(*b*) 用金螺旋工作电极（E），它构成共轴圆柱微波腔（G）的中央导体。A是辅助电极导线；B是中央铂辅助电极；C是参比电极的鲁金毛细管；D是工作电极导线；F是石英管〔引自R. D. Allendoerfer, G. A. Martinchek, and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, 47,890(1975).〕

分析最终自由基离子的ESR光谱，可以用于鉴别这些物质，也可以提供有关象离子对（应注意电解质中心离子对光谱的影响），溶剂化，分子中的局限内旋（导致“改变线宽”效应），以及分子构造等的详细信息。再之，认真地对比超精细耦联常数（表示未配

对电子与具有磁矩的核的相互作用程度）和由分子轨道（MO）计算的值，可以提供有关分子中电子密度分布的信息，给出用于计算分子能级的恰当MO参数。这本身又应当联系到分子被氧化或还原的电势，以及光的吸收作用和发射光谱[112,113]。最后，把稳定自由基离子（诸如$A^{\cdot}$）的ESR光谱的线宽的变化作为母体（A）浓度的函数来研究，可以提供均相电子传递反应速度常数k_{11}[114~117]：

$$A^{\cdot} + A \rightleftharpoons A - A^{\cdot} \qquad (14.3.3)$$

根据电子传递反应的现代理论，例如马库斯(Marcus)理论[118,119]，此常数应当与异相外界电子传递反应（在电极上）的速度常数有关系：

$$A + e \rightleftharpoons A^{\cdot} \qquad (14.3.4)$$

公式为

$$k^0 = Z_{el}\left(\frac{k_{11}}{Z_{soln}}\right)^{1/2} \approx \left(\frac{k_{11}}{10^3}\right)^{1/2} \qquad (14.3.5)$$

此处Z_{el}和Z_{soln}分别是电极和溶液的振动频率。常数k^0和k_{11}可分别表示为cm/sec和$M^{-1}sec^{-1}$。

作为应用于研究反应速度和机理的一个例子，可以对氢化二聚化的SEESR研究〔见（11.1.8）和（11.1.9）〕进行讨论；典型的结果给于图14.3.5[120]。活性烯烃A的自由基阴离子是在图14.3.4a所示之电解池中以恒电流脉冲所产生。监测在固定磁场下与电极附近的$A^{\cdot}$浓度成正比的ESR信号的建立与衰退速度。分析此信号-时间的暂态过程证明反应对$A^{\cdot}$是二级的，于是可认为二聚化的是$A^{\cdot}$，所得到的这个反应速度常数，一般说来与计时电流法和RRDE研究的数值是吻合的。在电势阶跃过程中，同时监测ESR信号和电解电流，可以用来鉴别出产生的奇数电子物质的电化学波。这种SEESR研究并没有得到广泛应用，大概是由于电解池制造困难的缘故。另一些动力学研究，例如涉及自由基阴离子质子化，无论是就地进行还是外部流动都曾报导过[121~123]。

非常不稳定的电产生的自由基不能直接用ESR检测，因其寿命短妨碍在电极附近建立足够直接观察的浓度。这些物质的检测曾用

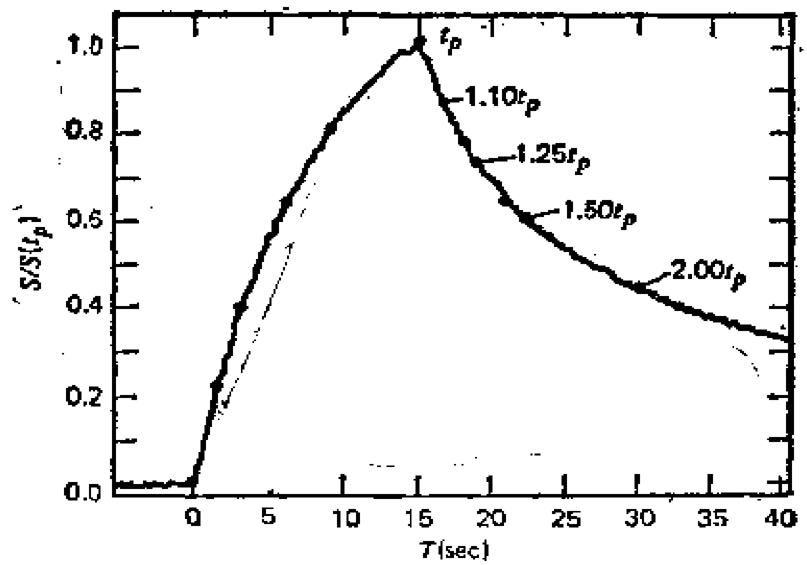


图 14.3.5 用SEESR电解池研究动力学的实例。用宽度t_p为15sec、0.21mA的恒电流脉冲还原7.5mM二乙基富马酸盐（在N，N-二甲基酰胺-0.1M四丁基胺的碘化物中）时，ESR信号S对时间的关系。点表示以二聚化速度常数38$M^{-1}sec^{-1}$计算的值。采用信号平均技术，所用脉冲时间短到200msec。〔引自I. B. Goldberg. D. Boyd, R. Hirasawa, and A. J. Bard, J. *Phys. Chem.*, 78,295(1974).〕

自旋-捕集技术来完成[124]。在此方法中，不稳定自由基 R·迅速与自旋捕集物X反应形成一个稳定自由基，然后它用ESR检测：

$$R\cdot + X \rightarrow RX\cdot \qquad (14.3.6)$$

典型的自旋捕集物是phenyltertbutylnitrone(PBN)；其它一些硝基或亚硝基化合物也可使用，因为它与自由基反应生成稳定的顺磁的氮氧化物。例如，在苯重氮鎓电还原中的苯自由基就是用此技术检测的[125]。

$$PhN_2^+ + e \rightarrow Ph\cdot + N_2 \qquad (14.3.7)$$

$$Ph\cdot + \underset{(PBN)}{Ph\overset{H}{C}{=}\overset{O}{N}C(CH_3)_3} \rightarrow Ph_2\overset{H}{C}{-}\overset{O}{N}C(CH_3)_3 \qquad (14.3.8)$$

14.4 电致化学发光

电化学非常适合于研究自由基离子的溶液化学，因为正如上面

刚刚见到的，我们可以用氧化或还原稳定的原始物，诸如芳香族胺类，腈，硝基化合物或多环烃等产生自由基离子反应物质。它们在化学上一个很惊人的方面就是它们的均相电子传递反应造成的化学发光。虽然这种光几乎总是来自溶液中的反应，可是通常实验研究都是用电解产生其反应物，因此它们被称为电致化学发光（或电化学发光，ECL）。对这个课题曾进行过广泛的研究，并且做过详细的评述[126-140]。这里我们将概述化学的和实验上的基本概念。有兴趣的读者可以在近来的评述中寻其细节。

14.4.1 化学基础

造成ECL的典型反应是下述的有红莹烯(R)，N,N,N′,N′-四甲基-对苯二胺(TMPD)和对苯醌(BQ)的自由基离子参加的反应：

$$R^{\cdot -} + R^{\cdot +} \rightarrow {}^1R^* + R \tag{14.4.1}$$

$$R^{\cdot -} + TMPD^{\cdot +} \rightarrow {}^1R^* + TMPD \tag{14.4.2}$$

$$R^{\cdot +} + BQ^{\cdot -} \rightarrow {}^1R^* + BQ \tag{14.4.3}$$

在所有情况下，发射的都是红荧烯的黄色荧光，它是来自首先受激的单态${}^1R^*$：

$${}^1R^* \rightarrow R + h\nu \tag{14.4.4}$$

这些反应典型地是在乙腈或DMF中完成。

因电子传递所形成的激态的基本原理是弗朗克-康登(Franck-Condon)原则的动力学表现形式[136,138]。这些反应有很高的能量（典型值为2-4eV），并且非常之快(在实际传递中大约是分子振动时标)。由于在如此短暂的时标上，分子组织接受以机械形式（诸如振动）释放出如此之大的能量是有困难的，所以产生受激产物的概率很大，这就必然有较小的机械激发。

在这方面的研究工作主要是针对在快的放能反应中能量支配的基本概念[136]，以及将其作为电子传递理论的检验（3.7节）。最近，很多人开始对其感到兴趣，舒斯特（Schuster）和其同事们的观点[141]认为在许多过氧化物为基础的化学发光体系中，光的产生大概都是由于电子传递所造成。

产生基态产物的氧化还原过程，例如

$$R^{\dagger} + R^{\bar{\cdot}} \rightarrow 2R \qquad (14.4.5)$$

其有效自由能就是激发一个产物的有效能[132,136]。这个数可以很容易地由离子/原始物偶的可逆标准电势计算出来，并可与通过光谱所得之受激态能级进行比较。低于有效能量（包含大约几个kT热活化能）的状态是可以达到的，并且在反应中是可以增加的。较高的状态从能量来说是不易达到的。

图14.4.1是反应（14.4.1）到（14.4.3）的能级图。首先应注意，由于BQ和TMPD的所有状态都是不易达到的，所以只有红莹烯单态($^1R^*$)和三重态($^3R^*$)物质可以产生。此外，我们见到，(14.4.2)和（14.4.3）是能量缺乏的，其中主要发射物$^1R^*$是不易接近电子传递过程的。因此，在（14.4.2）和（14.4.3）式中所写的反应是包含很复杂机理的总过程。相反，（14.4.1）是能量富足的，其中发射状态在一定程度上是可以达到的，因此，可以考虑会直接产生$^1R^*$。此路程通常称之为S路线（对于单态）。

为了合理地说明在能量缺乏的情况中产生发射物，我们通常引用一个包括三重态中间体的机理，例如，

$$R^{\bar{\cdot}} + TMPD^{\dagger} \rightarrow {}^3R^* + TMPD \qquad (14.4.6)$$

$${}^3R^* + {}^3R^* \rightarrow {}^1R^* + R \qquad (14.4.7)$$

这里的第二步称为三重态-三重态湮灭，两个电子传递的能量汇集产生一个单态。这种机理通常称为T路线（指三重态），有许多证明说明这种机理是适用的。应该指出，它既适用于能量富足体系，也适应于能量缺乏体系。

曾经报导过几百个ECL反应，许多反应从光谱上看很简单，用此方式足可理解。另一些所给出的发射带是由于受激体〔受激的二聚体，诸如$(DMA)_2^*$，此处DMA是9,10-二甲基蒽〕[135,139]，受激络合物〔受激态络合物，诸如($TPTA^+BP^{\bar{\cdot}}$)，这里TPTA是三-对甲苯胺，BP是二苯甲酮〕[135,139]，或自由基离子简单的蜕变产物。涉及这些情况显然需要更为复杂的机理。研究最多的自由基离子再之就是金属络合物，诸如$Ru(bipy)_3^{2+}$〔bipy=2,2′-二吡啶〕，过氧

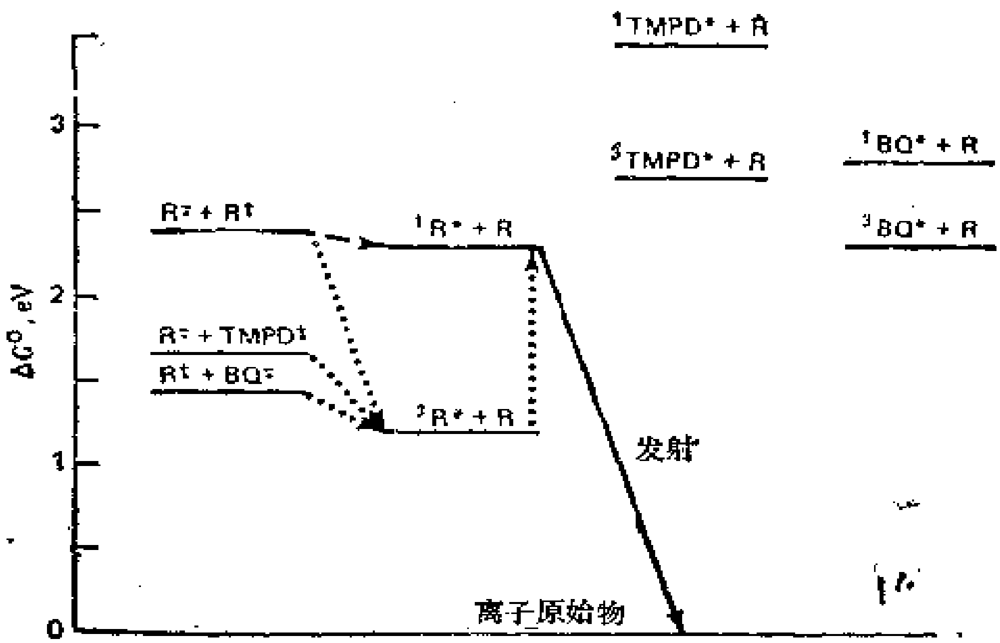


图 14.4.1 红莹烯自由基离子化学发光反应的能级图。所有能级都是相对于基态中性物质来量度的。虚箭头表示 S 路线。实箭头表示 T 路线。由$^3R^* + R$到$^1R^* + R$的促进作用需要有另一个红莹烯三重态。〔引自L. R. Faulkner, *Meth. Enzymol.*, 57,494(1978).〕

化物，和一些经典的化学发光试剂，诸如光泽精[126]。

ECL实验的主要实验目的是确定发射态的本性，提出ECL的机理，以及产生受激态的效率。

14.4.2 设备和反应物的产生[137]

ECL实验是在很普通的电化学设备中完成的，但步骤必须加以改变，以便电产生两个反应物而不是一个，这是一共同的要求。此外，我们必须对溶剂/支持电解质体系的纯度予以细心注意。水和氧对这些实验是特别有害的。因此，大多数设备的构造是可以转移溶剂，并且可以在高真空管路上除气。另外要附带一些光学设备用来测光。

大多数实验是在一个电极上依次产生反应物来完成的。例如，我们可以从DMF中的红莹烯和TMPD开始。铂工作电极阶跃到

-1.6V（相对SCE），在扩散层中产生R^-。正向产生时间 t_f 可以是 10μsec 到 10sec，此后电势变到大约 +0.35V 来产生$TMPD^+$，$TMPD^+$要向外扩散走。因为R^-会在此电势下被氧化，所以它的表面浓度实际上下降到零，在本体中的R^-又反向朝着电极扩散。因此$TMPD^+$和R^-同时移动并反应。如果反应速度常数很大，它们的浓度分布不会重叠，反应发生在它们相遇的平面上，如图14.4.2所示。当实验进行时，R^-逐渐被消耗掉，反应面朝着离开电极方向移动。光以脉冲形式出现，且因为R^-的贫化越来越弱。与此类似的实验可以用双或三步形式以产生一个光脉冲来完成；也可以用另外的步骤来产生光脉冲序列。

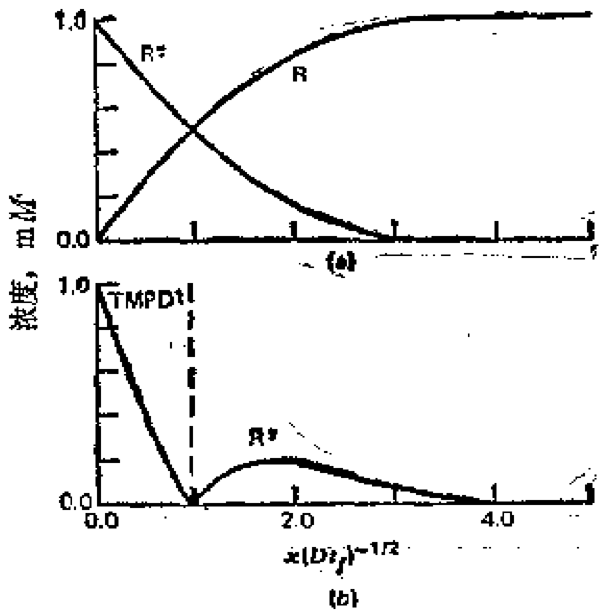


图 14.4.2 进行ECL阶跃实验时，电极附近的浓度分布。数据适用于 1mMR 和 1mM TMPD。(a) 在正向阶跃终点R和R^+的分布。(b) 在第二次阶跃时，$TMPD^+$ 和 R^+ 的浓度。虚线示出反应界面。曲线是对0.4t_f时第二次阶跃，t_f是正向阶跃宽度。对于此处之叙述所有的扩散系数都取相同值

另一个效果好的产生反应物的办法[137,142,143]是旋转圆环-圆盘电极(RRDE)。例如圆盘处在-1.6V在物质传递所限制的速度下产生R^-，圆环可以处在+0.35V下以产生$TMPD^+$。对流流动条件（第八章）应把R^-带到环上，在整个圆环平面上它与$TMPD^+$反应。对于几种不同的电子传递速度常数，浓度分布和光分布示于图14.4.3[143]。对于快速反应，R^-在进入圆环下面不远的区域就被阻断；因此，沿着环内径可以见到光。反应越慢，R^-应当进入的越深，造成光的分布越广。真实的体系非常接近于图14.4.3 a 的情况。

大多数ECL的研究是用这两个办法的方案来完成的，当然偶尔

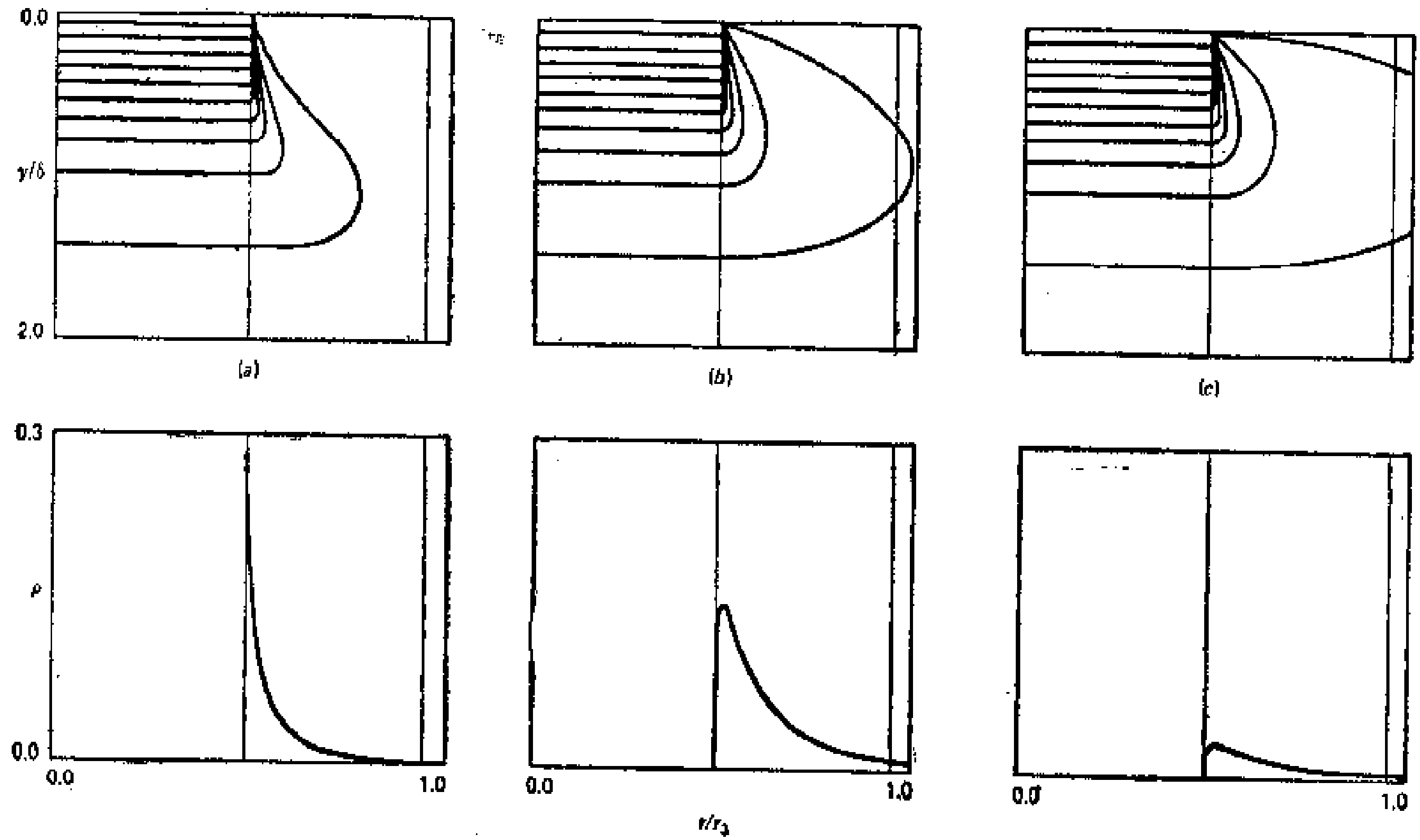


图 14.4.3 在RRDE上浓度分布（上列）和均相氧化还原作用的分布（下列）。横坐标是以圆环外径标化的径向距离。在$r/r_3=0.5$处的垂直线标志的是圆盘半径和圆环内径。在浓度分布图中，y/δ 表示以 $\delta=1.8D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$ 为单位的 RRDE 向下的距离。图中的线是圆盘上产生反应物等浓度的等值线。（*a*），（*b*）和（*c*）三行分别对应于$kC^*/\omega=10$，0 625和0.016，C^*是原始物本体浓度，ω是旋转角速度，k是双分子均相电子传递速度常数〔引自J. T. Maloy, K. B. Prater, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93,5959(1971).〕

的一些研究也有用在单电极上时序电流阶跃[144]的或具有薄层几何尺寸的双工作电极体系，或具有反应物一起运动的流动体系[145]。

许多研究涉及特殊的光学手段，诸如标定检测体系的光谱响应或测定ECL过程的绝对总发射速度。这些技术已经超出我们的范围；对它们的论述可在综述文献（137）中得到。

14.4.3 实验的种类

最明显的ECL实验都是记录发射光的光谱，而这些光谱对于鉴别发射物质是非常重要的。在某些情况下，ECL的发射是由在电解溶液的荧光现象中起很小作用的状态所致。图14.4.4是一个例例子[143]。在350nm下受激的芘(Py)和TMPD溶液的荧光现象在

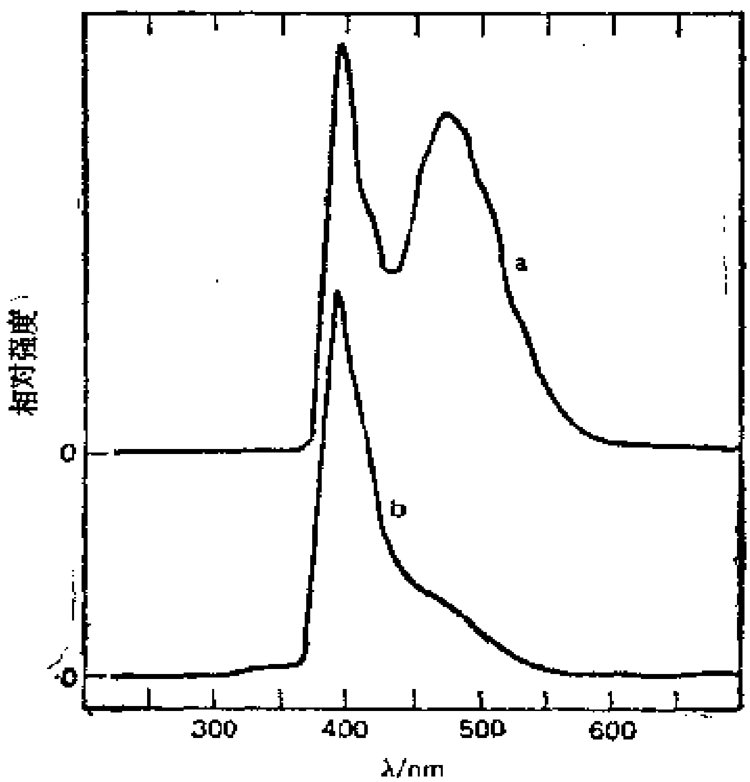


图 14.4.4 曲线a：DMF中Py^{-}和$TMPD^{+}$之间反应的化学发光。离子的电产生是在1m*M* TMPD和5m*M* Py的溶液中的RRDE上进行。曲线b：在350nm激发时，同样溶液的荧光光谱〔原始数据引自文献143，图引自L. R. Faulkner, *Int. Rev. Sci.*: *Phys. Chem. Ser. Two*, 9,213(1975).〕

400nm下有尖锐的谱带，这是$^1Py^*$造成的，在450nm下有一个小的肩状，一部分是由于$^1Py_2^*$发射体的作用，它在电离过程中有发射：

$$^1Py_2^* \rightarrow 2Py + h\nu \qquad (14.4.8)$$

相反，由RRDE上电解所产生的$Py^{\overline{\cdot}}$和$TMPD^+$之间的反应所造成的ECL表明主要的发射作用来自受激体。因此，化学发光体系从较为有效地产生受激体来说，有特殊路径。它的行为是$^3Py^*$参加的三重态-三重态湮灭。

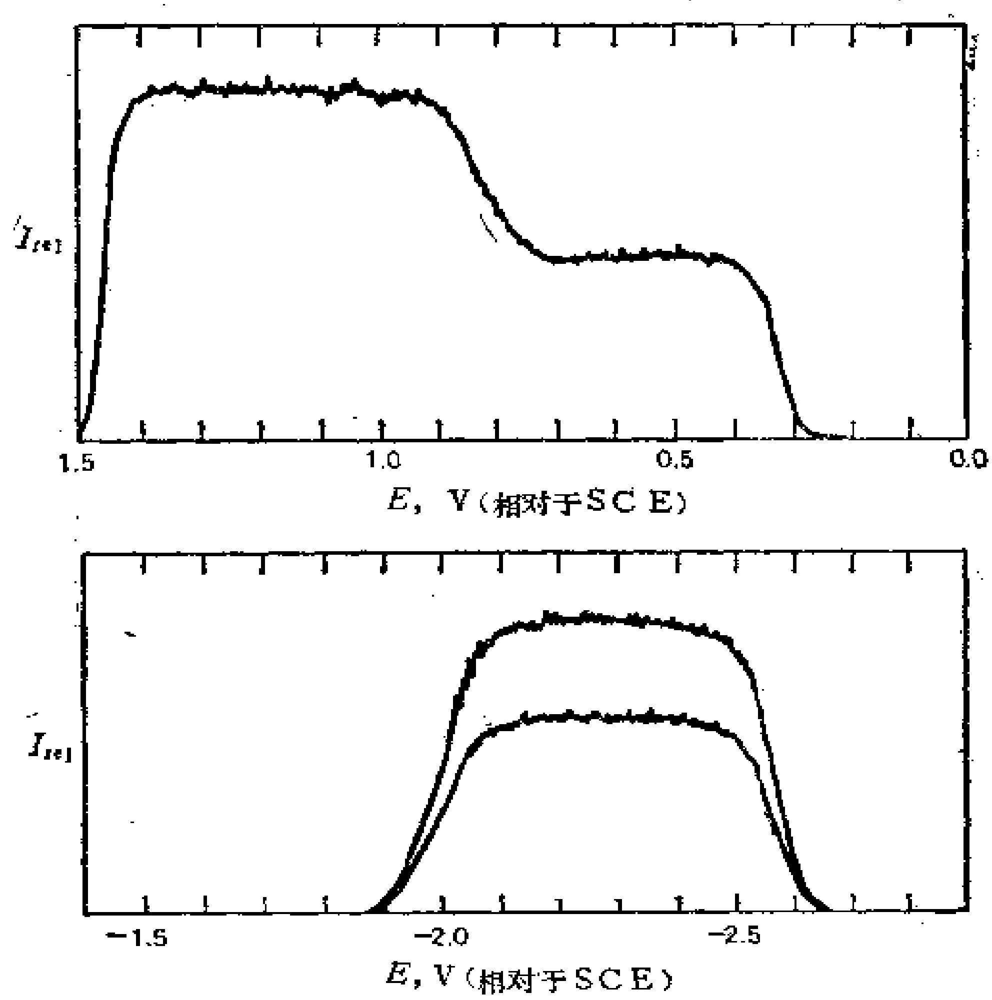


图 14.4.5 芘-TMPD体系中稳态ECL行为与圆盘电势的关系。上部：$Py^{\overline{\cdot}}$在圆环上产生（在393nm下检测发射）；下部：$TMPD^+$在圆环上产生〔在393nm（曲线a）和470nm下（曲线b）检测发射〕。〔引自J. T. Maloy and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5968(1971).〕

译解ECL基础化学的另外有用的实验可以用图14.4.5中的数据来说明，它表示的是TMPD/Py体系的光强度对圆盘电势的关系[133]。在上面的一部分图中$Py^{\bar{\cdot}}$在环上产生，我们见到，光的产生是TMPD氧化（在圆盘上）成$TMPD^{+}$（第一个波）或者$TMPD^{2+}$（第二个波）的缘故。另一方面，在很正电势下产生的氧化产物（大概是Py^{+}或它的蜕变产物）湮灭ECL。下面的一部分图的解释留作习题14.14。

产生光的机理往往是使人感兴趣的，许多实验都是探讨它的。一种是前面所述的时序阶跃中产生光的单个脉冲形状的方法[136~138,140]。基本思想是求得光强度与氧化剂和还原剂之间氧化还原反应速度的关系。例如，S路线要求线性关系，而T路线通常应给出高阶的关系。当ECL阶跃产生时的扩散-动力学问题已解决[140]，且氧化还原反应速度随时间的衰退对给定的体系可以计算出来时，这样它可以与所观察到的强度暂态过程加以对比。在噻蒽(TH)阳

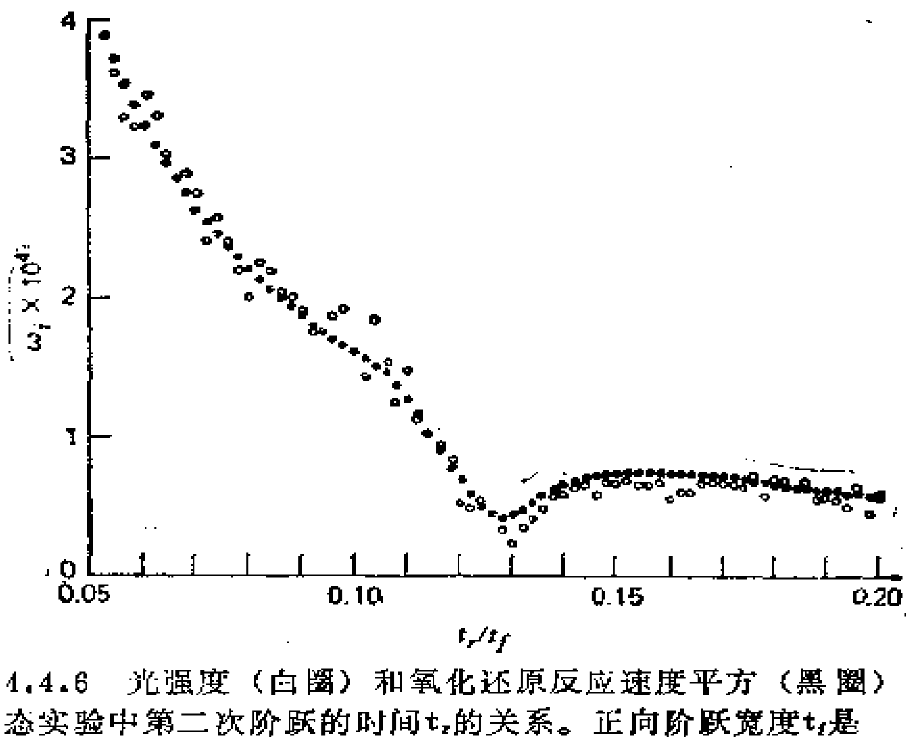


图 14.4.6　光强度（白圈）和氧化还原反应速度平方（黑圈）对暂态实验中第二次阶跃的时间t_r的关系。正向阶跃宽度t_f是500msec。ECL过程涉及TH^{+}和$PPD^{\bar{\cdot}}$。对于凹谷的讨论见习题14.15。〔引自P. R. Michael and L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 99,7754(1977).〕

离子自由基和2,5-二苯基-1,3,4-氧二氮唑(PPD)阴离子自由基之间能量-富足反应的数据[147]示于图 14.4.6。此结果表明，所观察到的强度在一个非常复杂的行程中都准确地和反应速度的平方一致。仅就这样一个事实，对于说明光产生机理就有一定的意义。凹谷的起因是习题14.15的一部分。

为了阻断中间体，诸如氧的三重态或单态，还设计了其它一些实验。这种情况的结果在图14.4.7中给出，它出自对10-甲基吩噻嗪阳离子自由基和荧蒽阴离子自由基之间能量缺乏反应的研究[148]。此体系的行为乃是由 $^3FA^*$ 湮灭而产生光。添加蒽（An）进去并不

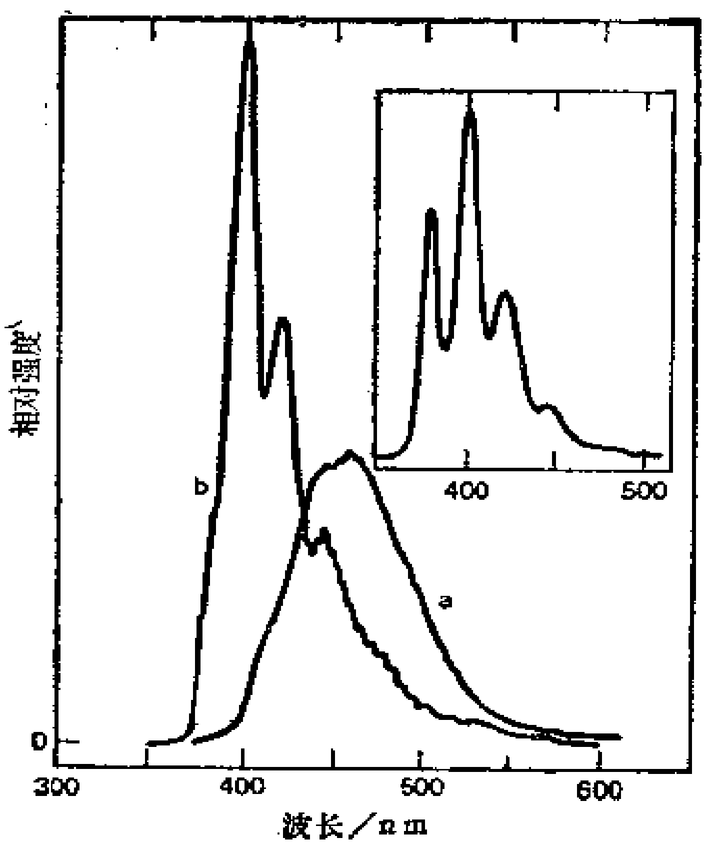


图 14.4.7 曲线a；在 DMF中 $FA^{\bar{\cdot}}$ 和 $10\text{-}MP^{\dot{+}}$ 给出的化学发光。反应物由含1m*M* FA和10-MP的溶液产生。曲线b：加入蒽以后的光谱。插图表示DMF中10μM 的蒽的荧光。由于自吸收作用在ECL中看不到最短的波长的峰。〔引原始数据自文献148。图引自L. R. Faulkner, *Int. Rev. Sci.*, *Phys. Chem. Ser. Two.*, 9,213(1975).〕

妨碍产生反应物所必须的电化学过程，但它把 $^1FA^*$ 的发射光谱转变为$^1An^*$的发射光谱。看来，造成这样结果的是能量传递：

$$An + {}^3FA^* \longrightarrow FA + {}^3An^* \qquad (14.4.9)$$

然后$^3An^*$湮灭。

有时磁场会增加ECL的强度，这方面的研究曾经用来作为机理的判断[136~139]。看来此效应是由于某些涉及三重态的反应其速度常数与磁场有关，因此它们与 T 路线有联系。

一般说来，ECL可以认为是溶液相的过程，其根据是两个直接证明（习题 14.16）和金属电极阻断受激态这一看法[149,150]。半导体电极能带结构有时很难消除受激态（见 14.5 节），近来也报导了发射是来自半导体上的异相电荷传递中直接产生的受激态。

14.5 半导体上的光电化学

14.5.1 序 言

在光电化学实验中，用光来照射电极，光被电极材料吸收，就会导致电流产生（光电流）。光电流与波长，电极电势，以及溶液组成的关系能提供有关光过程本性，它的力能学及其动力学的信息。电极上的光电流也可以因在电极表面附近的溶液中发生的光解过程而产生；这在14.6节中来讨论。光电化学的研究常常会获得对电极/溶液界面本性的更好了解。但是，因为光电流的产生能够体现为光能转换为电能和化学能，所以对这些过程也还从其潜在的实际应用加以研究。因为大多数研究的光电化学反应是发生在半导体电极上，我们将简要叙述一下半导体及其与溶液之界面的本性。这方面一些更为详细的介绍在文献中是可以见到的[154~159]。

14.5.2 半导体电极

固体的电子特性通常以能带模型来描述，此模型讨论在原子核及所有其它电子的电场中电子运动情况[156,160~163]。下面讨论固体（诸如 Cu，Si，TiO_2）晶格的形成。当以满轨道和空轨道表征的

一些孤立原子汇集成含有 5×10^{22}atoms/cm^3 的晶格时，就形成新的分子轨道。这些轨道间隔很近，以致于它们形成了基本连续的能带；满的键轨道形成价带，空的反键轨道形成导带（图14.5.1）。这些带由一个通常以电子伏特为单位的能量为$\mathbf{E}_g$的禁区或带隙分开。当$\mathbf{E}_g \ll kT$或当导带和价带重叠时，此材料是良好的导电体（如Cu，Ag）。在此情况下，在固体中存在着能量实际上相同的满的和空的电子能级，因此，电子可以从一个能级向另一个能级运动，而只要求不大的活化能。对于较大的$\mathbf{E}_g$值（如 Si，$E_g=1.1$eV），价带（VB）几乎是满的，导带（CB）几乎是空的。只当电子由VB热激发至CB，才有载流子产生（图 14.5.2）。这个过程所产生的CB中的电子，能够自由地运动到CB中的空能级，在VB中留下的空穴，可以由VB中的电子填满。这种材料称之为本征半导体，其中CB电子的密度n_i和VB空穴的密度p_i近似地可由下式表示[156]：

$$n_i=p_i\approx2.5\times10^{19}\exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)cm^{-3}(\text{接近}25℃) \tag{14.5.1}$$

例如硅，$n_i=p_i\approx1.4\times10^{10}cm^{-3}$。在半导体中可运动的载流子（电

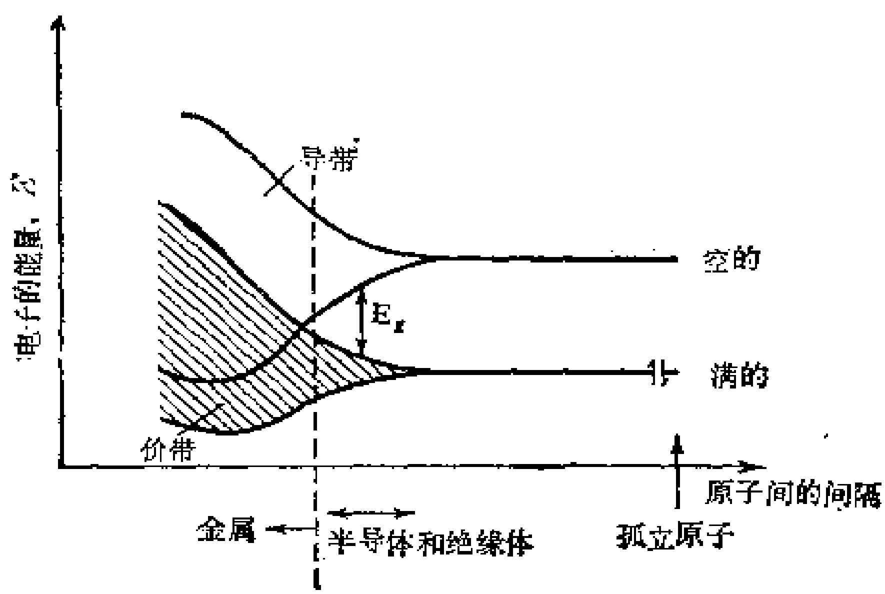


图 14.5.1　孤立原子（其轨道在X轴右方远处示出）汇集成晶格时，固体中能带的形成

子和空穴），其运动就象溶液中的离子的运动那样。然而，这些物质的淌度u_n和u_p在数量级上大于溶液中离子的淌度。例如硅，$u_n = 1350$及$u_p = 480 cm^2V^{-1}sec^{-1}$。对于$E_g > 1.5eV$的一些材料，在室温下热激发所产生的载流子很少，在纯状态下的这种固体是电绝缘体（如GaP和TiO_2，其E_g分别为2.2和3.0eV）。

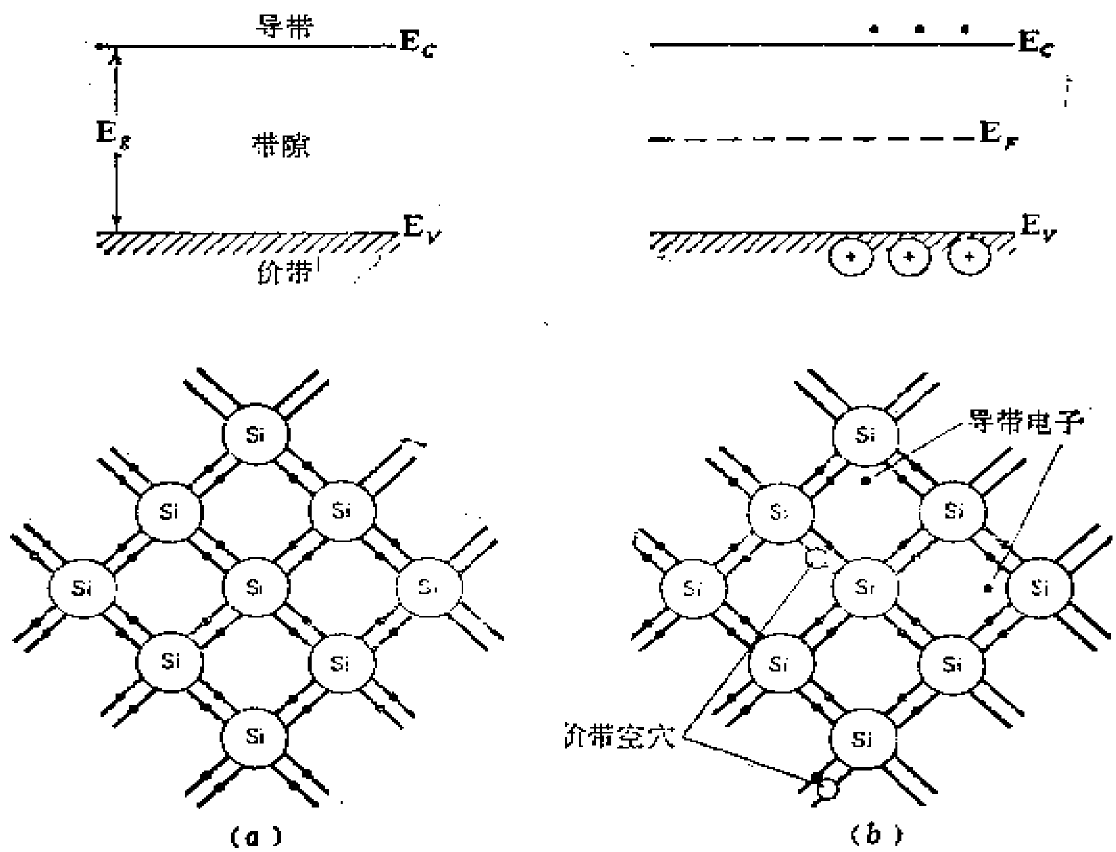


图14.5.2　本征半导体晶格的能带和二维表示。（a）在绝对零度（或$E_g \gg kT$）下，假定为完整的晶格；没有空穴或电子存在。（b）在一定温度下，一些晶格键破裂，在导带得到电子，在价带给出空穴。E_F表示在此本征半导体中的费米能级

CB中的电子和VB中的空穴也可以用向半导体中添加受主和施主物质（称为掺杂物）的办法引入，从而得到非本征材料。因此，砷（第V族元素）加到硅中时，可以起电子施主材料的作用，在CB底的附近（在～0.05eV之内）诱导出一个E_D能级。在室温下，

大多数施主原子都将离子化，每一个都给予CB一个电子而在施主原子处留下一个孤立的正的中心（图14.5.3 *a*）。例如，当掺杂物的量大约为1ppm时，施主密度 N_D 为 $\sim 5\times 10^{16}\mathrm{cm}^{-3}$；这基本上就是CB的电子密度 n。空穴密度 p 要小得多，并由下式给出：

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \qquad (14.5.2)$$

因此，对于掺As的Si来说，在25℃下 $p \approx 4000\mathrm{cm}^{-3}$。显然此材料电导的大部是由CB电子承担，因此电子是多数载流子。空穴对电导的贡献很小，称为少数载流子。掺有施主原子的材料称为n型半导体。

如果一个受主元素（如第Ⅲ族的镓）加到硅中，在VB顶部附近诱导出一个能级 E_A（图14.5.3 *b*）。在此情况中，电子由于热激发

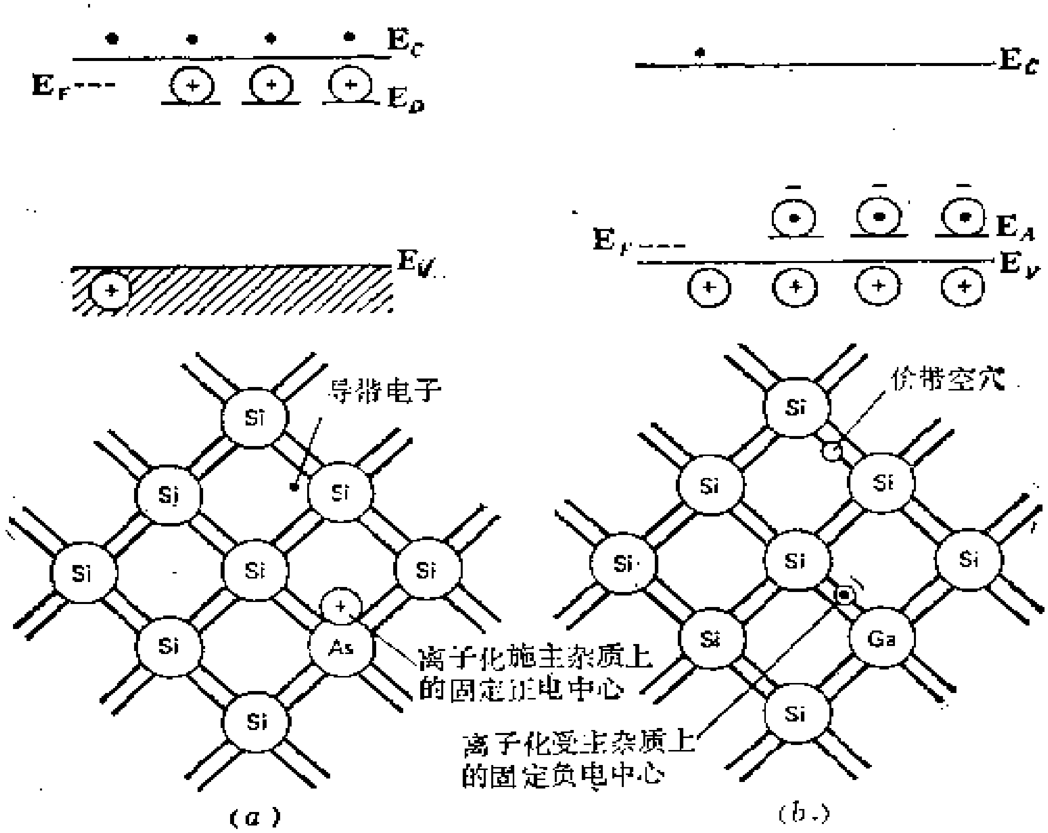


图 14.5.3 非本征半导体晶格的能带和二维表示。(*a*) n型半导体。(*b*) *p*型半导体

由VB到此受主的中心，在VB中留下一个可运动的空穴，并且形成孤立的带负电的受主中心。因此，当添加5×10^{15}受主原子/cm^3时，受主密度N_A基本上与空穴密度p相等。在此情况中，CB电子密度n由下式给出：

$$n=\frac{n_i^2}{N_A} \tag{14.5.3}$$

或在上例中，$n\approx4000cm^{-3}$。这样空穴就是多数载流子，电子是少数载流子，这种材料叫做p型半导体。

在描述半导体电极时一个重要的概念是费米能级$\mathbf{E}_F$，它的定义是被电子所占据的概率为1/2（即被占据的或空着的概率相等）的能级的能量。对于室温下的本征半导体，$\mathbf{E}_F$完全处于CB和VB之间的禁隙区的中央。应当指出，与金属相反，在金属中无论是被占据的还是空着的状态都存在于$\mathbf{E}_F$附近，而本征半导体在$\mathbf{E}_F$附近既没有电子也没有未填满的能级。对于掺杂材料，$\mathbf{E}_F$的位置与掺杂密度N_A或N_D有关；对于中等或重的掺杂n型固体（$N_D>10^{17}cm^{-3}$），$\mathbf{E}_F$稍低于CB边缘（图14.5.3 a）。与此类似，对于中等或重掺杂p型材料，$\mathbf{E}_F$刚刚处于VB边缘之上（图14.5.3 b）。

用一些热力学方法来确定$\mathbf{E}_F$是方便的，例如，半导体的电子性质可以与溶液的电子性质联系起来。这一点是很容易做到的，因为α相的费米能级$\mathbf{E}_F^\alpha$可以看作是电子在α中的电化学势（见2.2.4节）[154,155]：

$$\mathbf{E}_F^\alpha=\bar{\mu}_e^\alpha=\mu_e^\alpha-e\phi^\alpha\text{（以eV为单位）} \tag{14.5.4}$$

$\mathbf{E}_F$的绝对值取决于参考状态的选择。常常把真空中的自由电子取为零，金属和半导体中的$\mathbf{E}_F$能级可以由测定功函数或电子亲合势来确定（图14.5.4）。因为在几乎所有材料中电子的能量都比真空中低，所以$\mathbf{E}_F$值一般为负值（诸如Au大约是$-5.1eV$，本征Si是$-4.8eV$）。

现在让我们讨论一下半导体/溶液界面的形成。在溶液相s中的费米能级可以根据（14.5.4）式定为$\bar{\mu}_e^s$，并且用2.2节中所描述的办法根据E^0计算出来。虽然对于大多数电化学场合来说，较为方便的是以NHE（或其它参比电极）定出E^0值，但在本情况中，

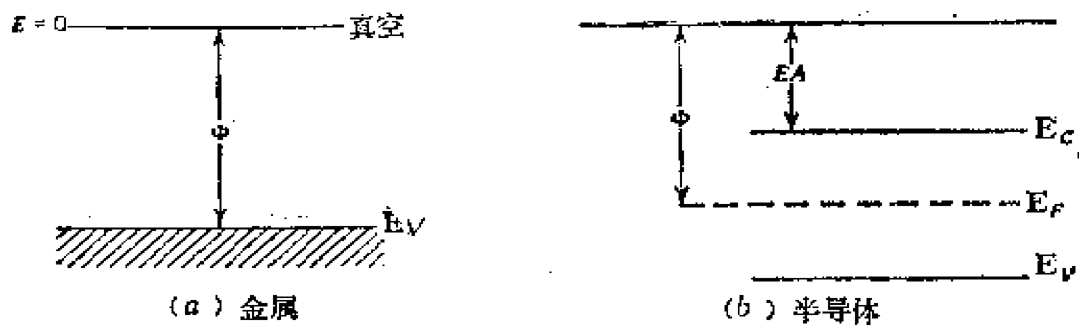


图 14.5.4 能级与Φ（功函数）和EA（电子亲合势）之间的关系。（a）金属。（b）半导体

更为有益的是以真实能级来确定它。采用理论和实验的方法，借助于对热力学严格性的放宽是可以实现这一点的，可以得到在零真空能级坐标上NHE的E^0值约为-4.6 ± 0.1eV[164,165]（图14.5.5a）。讨论一下n型半导体和一个含有O/R氧化还原偶的溶液之间接界的形成，如图14.5.5b所示。当半导体和溶液发生接触时，假如达到静电平衡，在两相中E_F必然相等（或相当于费米能级必然相等），这可以由相间电荷传递来实现。在图14.5.5b中所示的情况下，半导体的E_F处于溶液的E_F之上，电子将会由半导体（它将带正电）流到溶液相（它将带负电）❶。在半导体中的过剩电荷，并不象在金属中那样存在于表面，而是分布在空间电荷区。此电荷分布类似于在溶液中所形成的分散双层（见12.3节）。在空间电荷区所形成的合成电场可以借助于能带的弯曲来表示。当半导体相对于溶液带正电时，能带向上弯曲（相对于半导体本体中的能级来说）。于是空间电荷区中的过剩电子，就应顺着存在电场的方向向着半导体本体内运动。在空间电荷区的过剩空穴应当向着界面运动。在半导体内不存在过剩电荷时的电势显然就是零电荷电势E_z。因为在此条件下

❶ 虽然常常对半导体/溶液接界做这种描述，事实上半导体电体的这种可逆行为很少见到，尤其是在水溶液中。没有平衡可以归结为半导体的腐蚀，表面膜（如氧化物）的形成，或者是通过界面的电子传递所固有的迟缓性。在这样的条件下，半导体电极的行为接近理想极化电极（见1.2节）。

既没有电场又没有空间电荷区，能带就不会弯曲。鉴于此原因，该电极电势称为平带电势E_{fb}❶。

半导体中过剩电荷与电势之间的关系，空间电荷区中电势的分布，以及微分电容等等的推导，完全可遵循对溶液中分散双层的推导[156,160]（见 12.3 节）。因此，对于本征半导体来说，单位面积上的空间电荷 σ^{SC} 和表面相对于半导体本体的电势 $\Delta\phi$ 之间的关系由（12.3.20）式给出，只需做下列更换：σ^M用σ^{SC}，ϕ_0用$\Delta\phi$，n^0用n_i，$z=1$，ε 此时应为半导体的介电常数。与此类似，空间电荷电容C_{SC}用（12.3.21）式给出，也应做相同的更换。对于非本征(如 n 型)半导体，C_{SC}由下式给出：

$$C_{SC}=\frac{(2kTn_i\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}e}{2kT}\left\{\frac{|-\lambda e^{-Y}+\lambda^{-1}e^{Y}+(\lambda-\lambda^{-1})|}{[\lambda(e^{-Y}-1)+\lambda^{-1}(e^{Y}-1)+(\lambda-\lambda^{-1})Y]^{1/2}}\right\} \quad (14.5.5)$$

式中$Y=e\Delta\phi/kT$，$\lambda=n_i/N_D$。

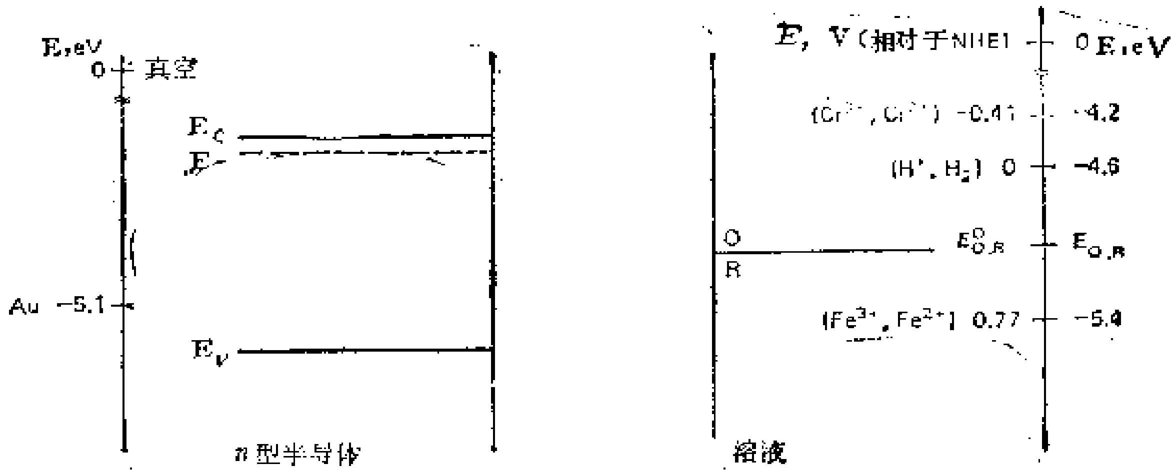
在图 14.5.5b 中表示出半导体-液体界面的一个有兴趣的特殊情况，此时 n 型半导体的表面层中多数载流子（电子）贫乏，于是形成了贫乏层，能带要向上弯曲。在此条件下，可以对（14.5.5）式做出某些简化。由于这是 n 型材料，$\lambda^{-1}\gg\lambda$。在贫乏层的条件下，$\Delta\phi$ 为负时，电子从表面被排斥出，$\lambda e^{-Y}\ll\lambda^{-1}$，于是(14.5.5)式成为

$$C_{SC}=\left(\frac{e^2\varepsilon\varepsilon_0N_D}{2kT}\right)^{1/2}\left(-\frac{e\Delta\phi}{kT}-1\right)^{-1/2} \quad (14.5.6)$$

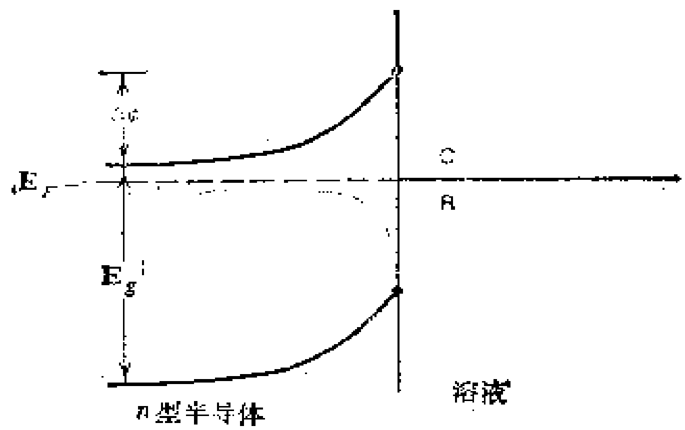
把此方程式整理得出一个很有用的关系式（它首先是对金属/半导体接界导出的），称为莫特-肖特基（*Mott-Schottky*）方程式[166,167]：

$$\frac{1}{C_{SC}^2}=\left(\frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_0N_D}\right)\left(-\Delta\phi-\frac{kT}{e}\right) \quad (14.5.7)$$

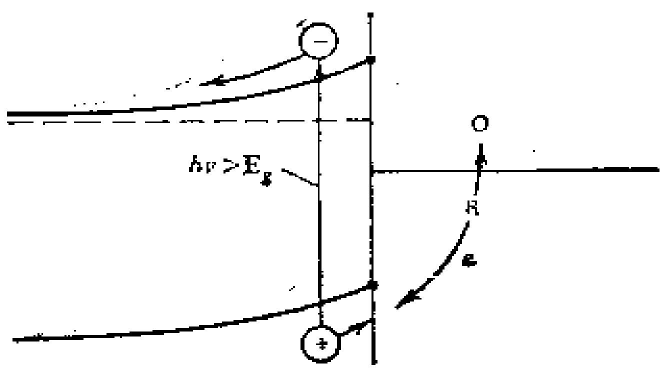
❶ 对于理想极化的半导体电极，当在半导体/溶液界面上施以电势，使电极电势偏离E_{fb}时，在半导体中就形成空间电荷区。



(a)



(b)



(c)

图 14.5.5 n型半导体和含有O/R氧化还原偶的溶液之间界面形成的表述。(a)在暗处，接触之前。能级的典型值对NHE为(E^0)，对真空为(E)。(b)在暗处，接触以后及静电平衡。(c)在照射下的接界面。
〔自A. J. Bard, *J. Photochem.*, 10,59(1979).〕

在298K下（N_D为cm^{-3}，$\Delta\phi$为V，C_{SC}为μFcm^{-2}）它成为

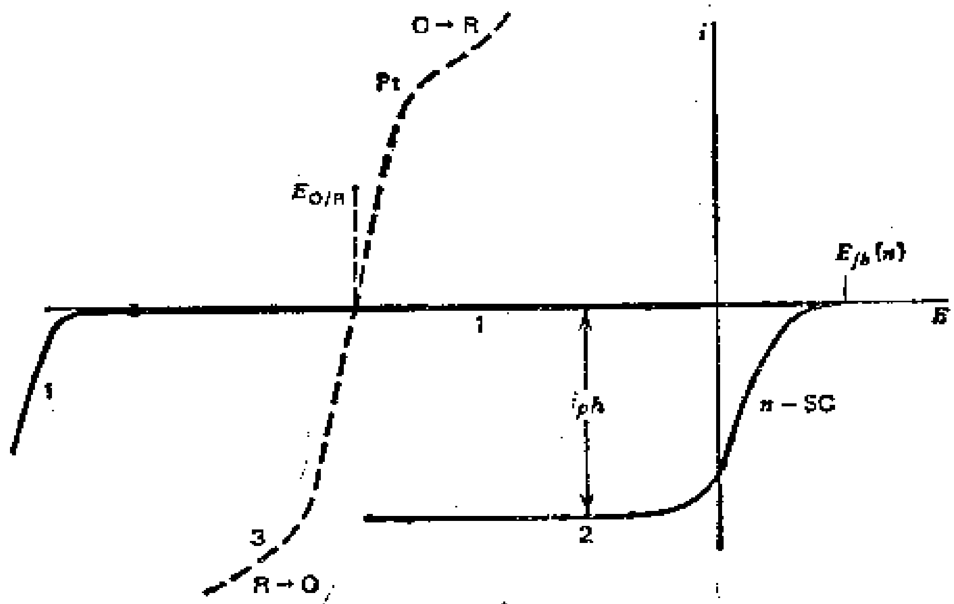
$$\frac{1}{C_{SC}^2}=\left[\frac{1.41\times10^{20}}{\varepsilon N_D}\right][-\Delta\phi-0.0257] \qquad (14.5.8)$$

因为$-\Delta\phi=E-E_{fb}$，所以把$1/C_{SC}^2$对电势E作图应为一直线。直线交在电势轴上给出E_{fb}值，斜率可以用来获得掺杂密度N_D。虽然这种“莫特-肖特基图”对于表征半导体/溶液界面是有用的，但必须谨慎使用，因为有一些干扰作用，如表面状态造成的干扰❶，会引起偏离此断言的行为[168]。所以应当先证明，由此图所得到之参数与电容测量中所用的频率无关。

14.5.3 半导体电极上的光效应

让我们回到在图14.5.5中描述的n型半导体与含O/R偶的溶液相接触时的情况。正如上节所述，在界面上半导体中形成宽度为50到2000Å（取决于掺杂密度和$\Delta\phi$）数量级的空间电荷区。在此区中电场的方向是使此处产生的任何过剩空穴向着表面运动，而任何过剩的电子应向半导体本体运动。光界面用大于带隙$\mathbf{E}_g$的光能照射时，光子被吸收产生电子-空穴对（图14.5.5c）。其中的一些电子-空穴对，特别是在空间电荷区以外形成的那些，要复合而放出热量。然而，空间电荷场促进电子和空穴的分离。在相当于价带边缘有效电势作用下空穴达到表面，会使R氧化成O，而电子通过半导体电极之引线流向外电路。因此，照射n型半导体电极可促进光氧化（或产生光阳极电流）。这在图14.5.6a中的$i-E$曲线上描述出来。在暗处（曲线1），当半导体电极的电势越来越正时，根本没有电流流过，因为在半导体中很少有空穴从处在隙电势下的氧化还原偶的还原型接受电子。（然而在很正的电势下，暗阳极电流可以由破裂现象造成。）在照射下（曲线2）只要电极电势比E_{fb}正，就

❶ 表面状态是表面附近晶格的原子上所限定的轨道产生的能级。容易明了，例如在表面平面上的硅原子不会受到象固体本体中四面体对称的包围，于是这些原子的电子性质有所不同。表面状态常常处在带隙中，它们对与表面形成的接界电子性质有很大影响。



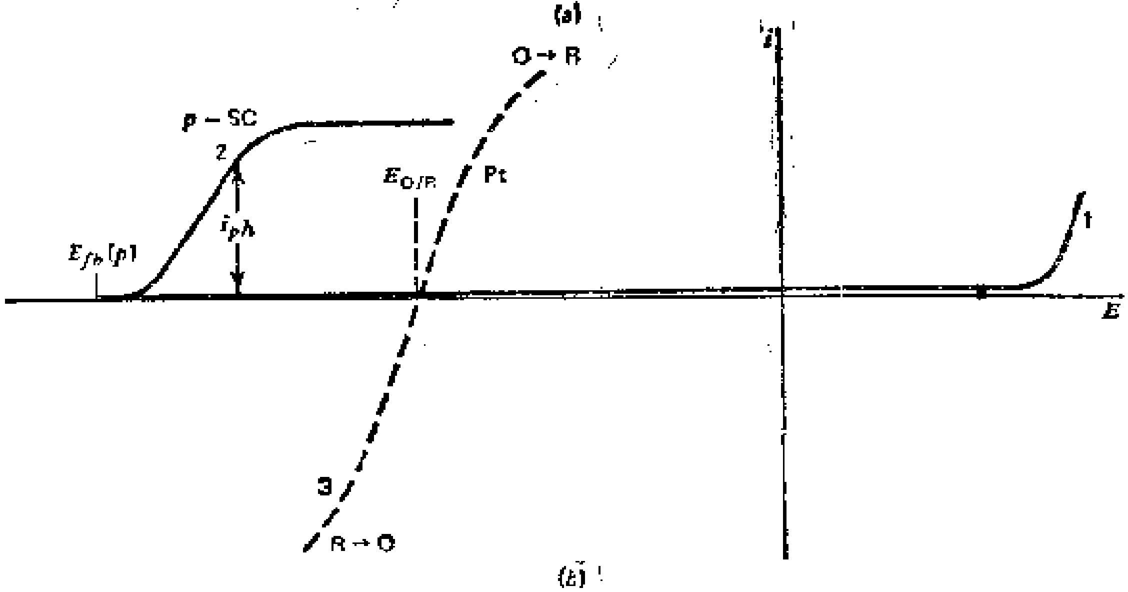


图 14.5.6　含O/R偶的溶液电流-电势曲线。（*a*）暗处（曲线1）和照射下（曲线2）的*n*型半导体。（*b*）暗处（曲线1）和照射下（曲线2）的*p*型半导体。无论（*a*）还是（*b*）中，曲线3是铂电极上的*i*－*E*曲线

有光阳极电流流过，这样电子/空穴对可以发生分离。因此，接近E_{fb}就出现光电流（虽然表面复合过程❶可以把此起始电势向较正

❶ 复合作用是电子和空穴的湮灭。它常常受界面上的表面状态的促进。

的值移动)。发生R到O的光氧化所需施加的电势比在惰性金属电极上发生此过程时(曲线3)所需之电势要负。这种容易氧化的现象，说明光能对氧化过程的促进作用，鉴于此，这个过程常常被称为"光致"电极反应。

p型半导体与氧化还原电势落于隙区中的偶的情况与n型相似(图14.5.7)。空间电荷区中的电场使电子向表面运动，空穴向材料本体运动。因此，在对p型材料进行照射时，有光阴极电流流过，且有光致光还原。在此条件下，典型的$i-E$曲线示于图14.5.6b。

应当注意，n型材料上的光效应通常对于电势落于E_{fb}负向的氧化还原偶是观察不到的。在此场合，能带要向下弯曲，多数载流子有在表面附近积累的趋势(即形成积累层)，半导体的行为接近惰性金属电极。与此类似，当偶落于E_{fb}的正向时，在p型材料上形成(空穴)积累层。

光电化学电池一般由一个半导体电极和一个合适的辅助电极所组成。现在正在研究这样的电池，因为它们有可能用于把辐射能转换成电能和化学能，这里我们给予扼要的论述。光电化学电池可以分为三种类型(图14.5.8)[169]。在光致伏打电池(a)和(b)中，在辅助电极上发生的反应简单地就是半导体上光致过程的反向。理想情况下，此电池工作光就转换为电，溶液组成和电极材料没有什么变化。这种电池工作的特性可以由象图14.5.6那样的$i-E$曲线推断出来。在光电合成电池中，辅助电极上的反应与半导体上的反应是不同的(因此在电池中需要一个隔膜以保持产物的分开)。在此情况下，光推动净电池反应向非自发方向进行($\Delta G>0$)，于是辐射能以化学能储存起来。在这种电池中(诸如n型半导体，见图14.5.8c)推动反应的必要条件是O/R偶的电势处于价带边缘之上，而O′/R′偶处于E_{fb}之下。如果不存在这个条件，可以施以一个外偏压到电池上，仍可以推动此反应向所希望的方向进行。光催化电池(图14.5.8e，f)与此是相类似的，只是O/R和O′/R′偶的电势的相对位置变化了而已。在此情况中，反应朝着自发的方向进

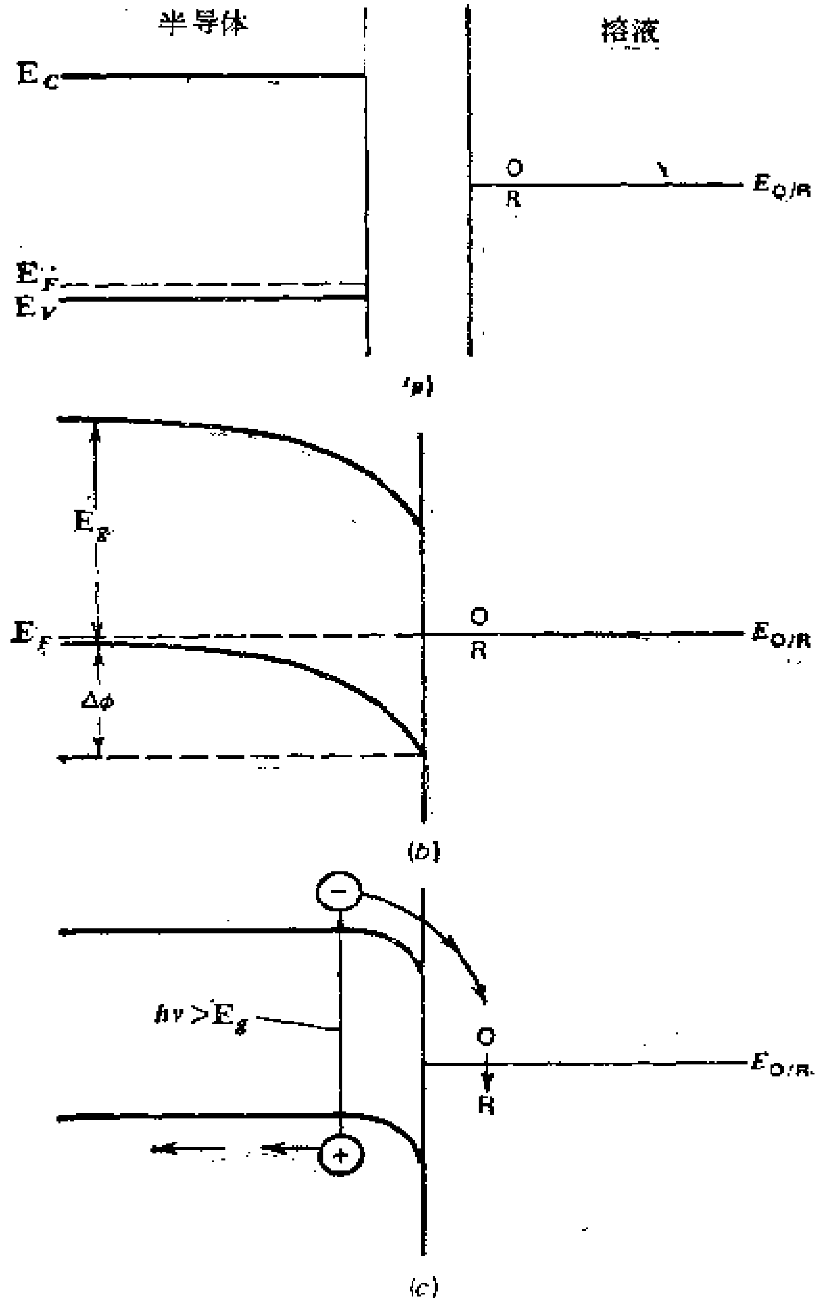


图 14.5.7 p 型半导体和含 O/R 氧化还原偶的溶液之间接界面形成的描述。(*a*) 暗处接触以前。(*b*) 接触以后(暗处)和静电平衡。(*c*) 照射下的接界面

行（在暗处反应大概很慢）($\Delta G < 0$)，用光能来克服过程的活化能。这样的过程的几个范例列于图14.5.8的插图中。虽然这些过程有些是有价值的，但是在光电合成和光催化电池中完成的许多过程

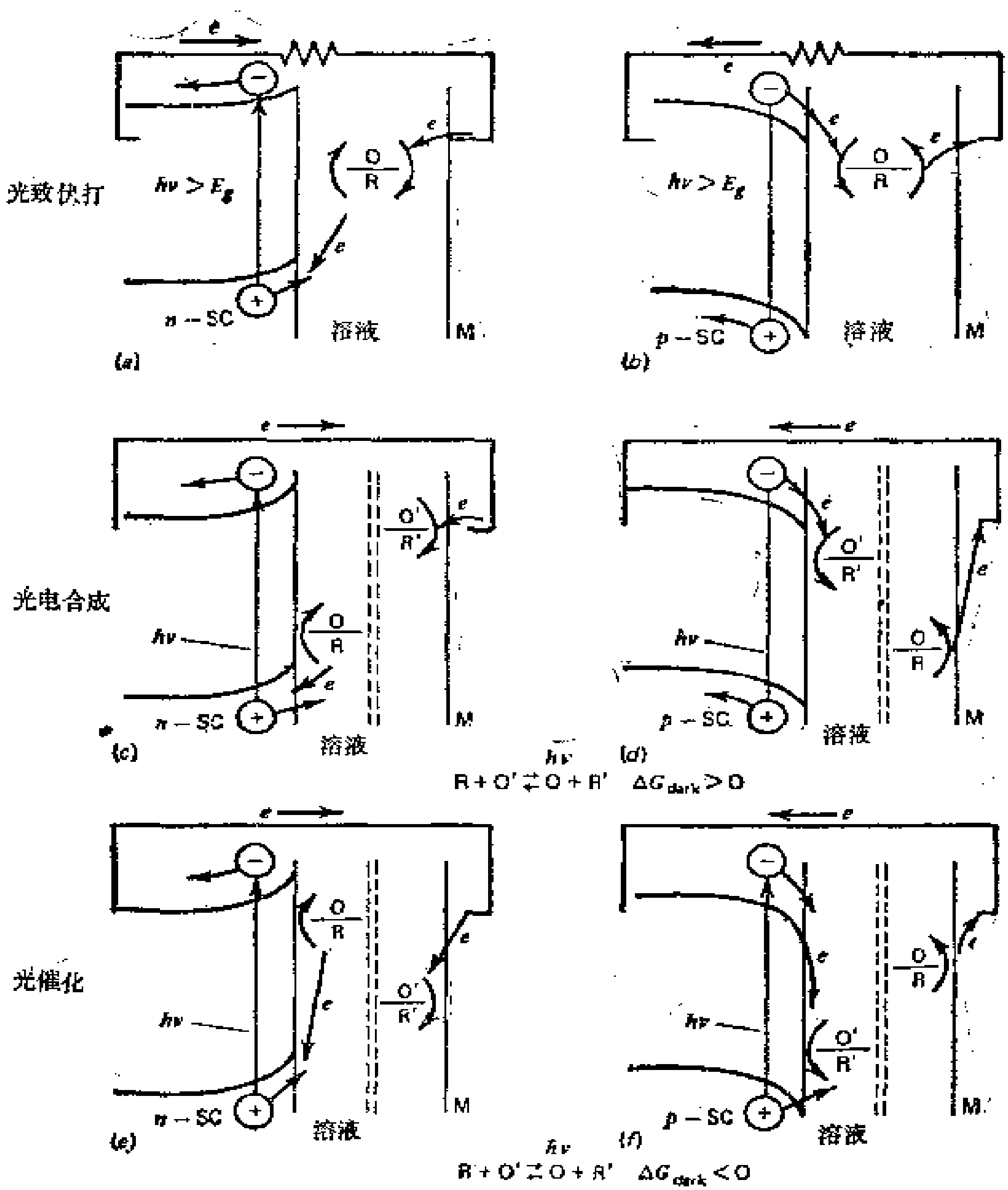


图 14.5.8 不同类型的光电化学电池的示意表述及它们的几个范例

光致伏打电池：(*a*)*n*型半导体，诸如*n*-TiO_2/NaOH, O_2/Pt(170, 171)或*n*-CdSe/Se^{2-}, Se_2^{2-}/Pt[172–174]。(*b*)*p*型半导体，诸如*p*-MoS_2/Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt[175]。光电合成电池：(*c*)*n*型半导体，诸如*n*-$SrTiO_3$/H_2O/Pt($H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$)[176–178]。(*d*)*p*型半导体，如*p*-CaP/CO_2(pH = 6.8)/C(CO_2还原)[179]。光催化电池：(*e*)*n*型半导体，诸如*n*-TiO_2/CH_3COOH/Pt($CH_3COOH \rightarrow \frac{1}{2}C_2H_6 + CO_2 + H_2$)[180]。(*f*)*p*型半导体，诸如*p*-CaP/DMF, $AlCl_3$, N_2/Al(Al把N_2还原)[181]

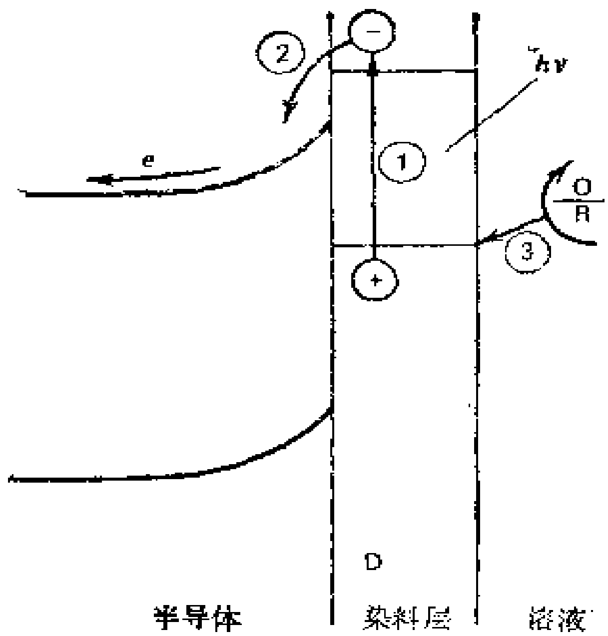


图 14.5.9 半导体电极上光过程的染料敏化。例如 n-ZnO/玫加拉红/I^-/Pt[181]

的效率常常是极低的。

用来完成半导体电极上光致反应的光必须具有大于带隙 $\mathbf{E}_g$ 的光子能量，因为能量较低的光不能为半导体吸收。因此，光电流对照射光的波长的图可以用来确定 $\mathbf{E}_g$。例如，对于 n-TiO_2（金红石），只有光子能量在 3.0 eV 以上的光才能用。由于地球表面上太阳光谱中总能量的95%以上都处在这个值以下，所以TiO_2不能很有效地利用太阳光。较好地利用波长较长的光的一个办法（从其本身意义上也是有价值的实验）是对半导体进行染料敏化[158,182,183]。这个实验的原理在图 14.5.9 中加以描述。假设有一薄层染料 D 涂复于半导体上。当染料受激时（第 1 步），它把一个电子注入半导体带（第 2 步），在过程中它就成为氧化的 D^+。在溶液中没有合适的偶存在时，当全部D都耗尽以后，这个光过程就应停止。如果物质R在溶液中存在，且有能力还原D^+,则由R到D^+的电子传递就可以进行，使 D 再生（第 3 步）。于是染料敏化使得波长较长的光可以利用，且光所产生的空穴电势比半导体价带产生空穴的电势正的值要小。当染料的能级包括在价带之内时，会发生类似的情况；在此情况下,发生空穴注入到半导体中。对于这种情况，能级图的描绘及这个过程的叙述给读者留作练习（见习题14.18）。

在金属电极上虽然最终的光电流极小，但也可观察到光效应。例如，照射金属电极可以造成电子光逸出到溶剂中去。如果这个电子被溶液中的某一反应物吸收，则产生净阴极光电流[186,187]（见14.6 节）。这种电子的光逸出的研究是有意义的，因为它可以给出

有关电子在注射到介质中那一时刻的本性，以及它松弛到平衡的溶剂化时的力能学和动力学等方面的信息。吸附在金属上的染料的激发也可以导致光电流，但即使用强的照射，通常也只有微安级[183]。光子转换为外光电流时这样低的效率归因于金属作为受激态的猝灭者的能力，即这种受激态在表面上或很接近于表面处被电子或能量传递体猝灭[149,156]。

14.6 光解产物和辐射解产物的电化学检测

14.6.1 电子的光发射[187~192]

暴露于光中的金属表面一般都射出电子，它们可进入电解液20到100 Å，然后成为溶剂化的电子。这些电子有反应能力，如果可以得到与它们相作用的清除剂，会产生某些有意思的化学。当清除剂不存在时，电子又会扩散回到电极，没有净电荷损失可检测出来。如果清除剂存在，例如水中的N_2O，它们就会反应而不能返回，因此可以检测到法拉第电荷传递：

$$e_{aq}+N_2O+H_2O \longrightarrow N_2+OH^-+OH\cdot \qquad (14.6.1)$$

实际上$OH\cdot$要向电极扩散，并且依靠电势可以收回额外的电荷。

因为电子重新集合的时间只有100nsec级，所以这个方法非常适合于研究那些纯粹电化学方法不易试验的快速反应。通常激励源是脉冲（10～20nsec）激光。由于光发射的量子效率低，所以需要强的光源。

检测方法类似恒电量脉冲技术（7.7节），此时我们观察电荷射出所造成的电势移动和然后松弛回到原始状态。图7.9.2给出了N_2O体系的一些典型数据，习题7.10涉及到对它的解释。

光发射在研究自由基电化学方面是有效的，这些自由基是我们感兴趣的电化学过程的中间体，但是它们又不能用其它方法与该过程分开。一个很好的例子是$H\cdot$，它的化学是电解析氢的依据。这种物质酸性溶液中可以完全由光发射产生，并且研究它的化学可以不受氢析出反应中的其它步骤的干扰。习题7.11涉及到此情况。

14.6.2 脉冲辐射解产物的监测[193]

图14.6.1表示的体系给出由活泼电子产生的一些物质进行电化学研究的另一途径。体系的激发用脉冲(~20nsec)高能电子束。它通过电解池造成溶剂化电子，自由基和离子，它们的分配常常受控于已知的化学。可以形成这些物质的可观浓度，并且可用法拉第来检测。

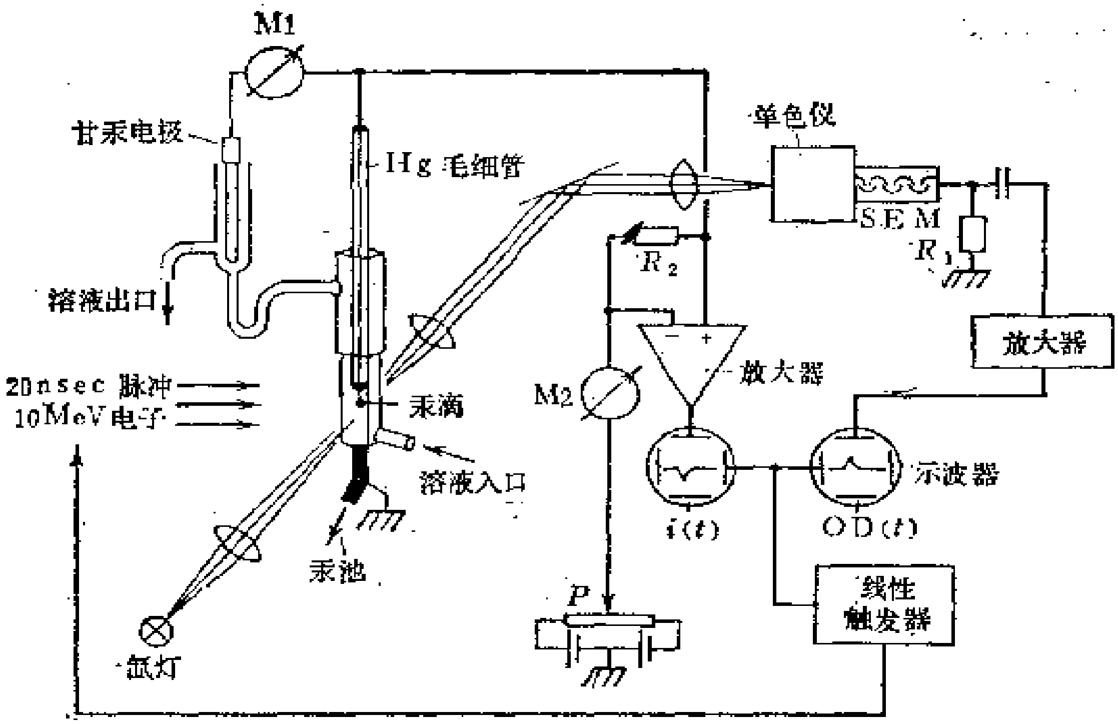


图 14.6.1 脉冲辐射解的电化学和光检测设备。电极就是HMDE。〔引自A. Henglein, *Electroanal. Chem.*, 9,163(1976).〕

如果感兴趣的辐射解物质有很长的寿命，那么在脉冲之后，恒电势实验将得到柯泰尔响应，因为法拉第电流受控于扩散，也可能部分地受电极动力学控制。此情况下的数据示于图14.6.2。由辐射解所产生的抗坏血酸自由基的蜕变是毫秒的时间坐标。在每一个辐射脉冲以后的电流暂态过程，可以在不同的电势下来记录，在固定的衰退时间进行采样得到此处所给出的采样电流伏安图谱。对于此种活泼的物质，要想取得这类热力学数据，用其它方法是不容易做

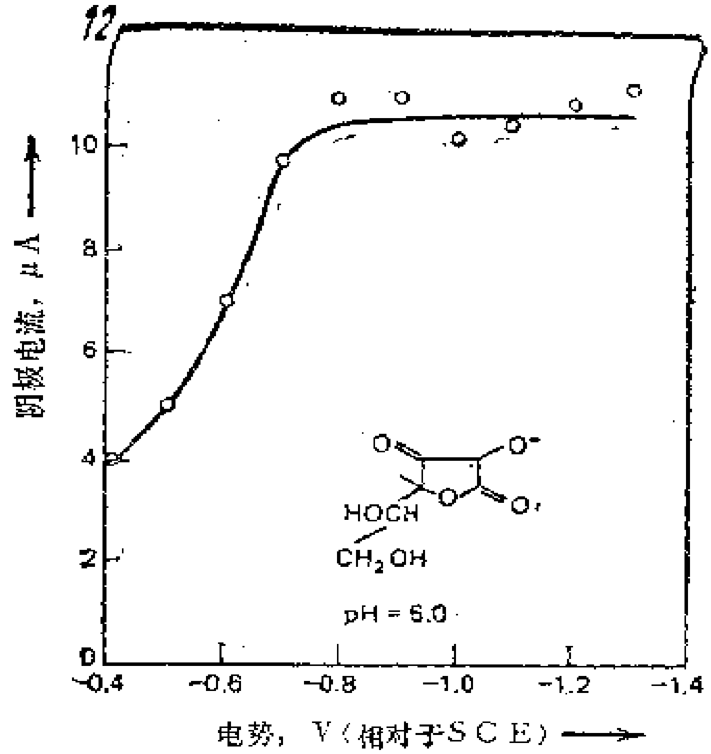


图 14.6.2 在15μsec的辐射解脉冲之后，抗坏血酸自由基的采样电流伏安图谱。〔引自A. Henglein, *Electroanal. Chem.*, 9,163(1976).〕

到的。

如果自由基寿命短，则电流暂态过程受其均相蜕变的控制．也受扩散和异相动力学的控制。如果对电流-时间曲线进行解释时，必须考虑这种复杂性。

14.6.3 光解产物的电化学[126,192,194]

在概念上与上面所描述的方法相类似的是用电化学对闪光光解产物进行检测。设备与图14.6.1相似，所不同的是激发束是脉冲放电的光子。大多数工作是用闪光灯，放出约100到500J的能量，形成10到30μsec宽度的光脉冲[194-196]。电流-时间曲线受控于反应物的蜕变，以及扩散和异相电荷传递等等，这些完全和上述一样。在短的时间，电流暂态过程可能有很大的贡献是来自电极的电子光

种方法的一个有价值的应用涉及到光解草酸铁时形成的中

间体[197,198]。

光解的中间体也可以由稳定实验来检测[199~201]，其设备如图14.6.3所示。光子束是通过一个代替RRDE的圆盘的窗口而射入。光解产物然后甩至圆环，在其上被检测。这种办法的优点是产物就在电极附近产生，测量在稳态下进行。但是，相对暂态法来说，被检测的中间体必须有更长的寿命。

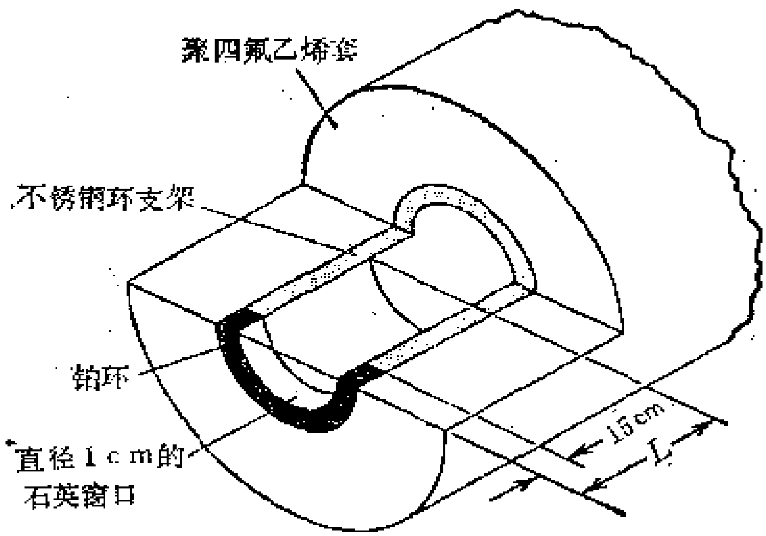


图 14.6.3 旋转光电极的剖视图。〔引自D. C. Johnson and E. W. Resnick, *Anal. Chem.*, 44,637(1972).〕

14.6.4 光致伽伐尼电池[202]

利用光能可以驱动许多均相氧化还原体系向非自发方向进行。例如，$Ru(bipy)_3^{2+}$络合物，此处bipy是2,2′-二吡啶，可以吸收光产生受激态，是一个很好的还原剂。因此我们可以观察到如下反应：

$$[Ru(bipy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ru(bipy)_3^{3+} \quad (14.6.2)$$

产物Fe^{2+}和$Ru(bipy)_3^{3+}$将进行反应给出初始物质：

$$Ru(bipy)_3^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ru(bipy)_3^{2+} \quad (14.6.3)$$

因此，净效果是通过可逆电子传递机理的受激络合物的湮灭。光能变热。

另一方面，(14.6.3) 式并不是很快的[203]。因此，

个有 $Ru(bipy)_3^{3+}$ 和 Fe^{2+} 的可观浓度的体系。将电极放入溶液中，就可以在一个电极上使络合物还原，在另一个电极上使二价铁氧化，从而反应（14.6.3）按电化学过程进行。通常选择一个电极只对半反应之一是可逆的，以便强迫在每一个电极上有专门的作用。因为（14.6.3）的能量可以在外电路中利用，所以，称为光致伽伐尼电池的这些器件，对太阳能的转换是有意义的。曾经研究过许多专门的化学体系。很清楚，转换效率完全取决于这些动力学的最佳化的程度[202,204~206]。

14.7 参考文献

1. N. Winograd and T. Kuwana, *Electroanal. Chem.*, 7, 1 (1974).
2. W. N. Hansen, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 1 (1973).
3. T. Kuwana and W. R. Heineman, *Accounts Chem. Res.*, 9, 241 (1976).
4. W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, 50, 390A (1978).
5. T. P. DeAngelis, R. W. Hurst, A. M. Yacynych, H. B. Mark, Jr., W. R. Heineman, and J. S. Mattson, *ibid.*, 49, 1395 (1977).
6. R. Cieslinski and N. R. Armstrong, *ibid.*, 51, 565 (1979).
7. R. W. Murray, W. R. Heineman, and G. W. O'Dom, *ibid.*, 39, 1666 (1967).
8. T. Gueshi, K. Tokuda, and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 89, 247 (1978).
9. M. Petek, T. E. Neal, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 43, 1069 (1971).
10. M. K. Hanafey, R. L. Scott, T. H. Ridgway, and C. N. Reilley, *ibid.*, 50, 116 (1978).
11. W. R. Heineman, B. J. Norris, and J. F. Goelz, *ibid.*, 47, 79 (1975).
12. D. F. Rohrbach, E. Deutsch, and W. R. Heineman in "Characterization of Solutes in Nonaqueous Solvents," G. Mamantov, Ed., Plenum, New York, 1978.
13. W. R. Heineman, T. Kuwana, and C. R. Hartzell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 50, 892 (1973).
14. D. Halliday and R. Resnick, "Physics," 3rd ed., Wiley, New York, 1978.
15. F. A. Jenkins and H. E. White, "Fundamentals of Optics," 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1976.
16. J. D. E. McIntyre, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 61 (1973).
17. R. H. Muller, *ibid.*, p. 167.
18. B. D. Cahan, J. Horkans, and E. Yeager, *Symp. Faraday Soc.*, 4, 36 (1970).
19. M. A. Barrett and R. Parsons, *ibid.*, p. 72.
20. J. D. E. McIntyre and D. M. Kolb, *ibid.*, p. 99.
21. A. Bewick and A. M. Tuxford, *ibid.*, p. 114.
22. W. J. Plieth, *ibid.*, p. 137.
23. D. M. Kolb and J. D. E. McIntyre, *Surf. Sci.*, 28, 321 (1971).
24. T. Takamura, K. Takamura, and E. Yeager, *Symp. Faraday Soc.*, 4, 91 (1970).
25. J. Kruger, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 9, 227 (1973).
26. M. Stedman, *Symp. Faraday Soc.*, 4, 64 (1970).

27. J. O'M. Bockris, M. Genshaw, and V. Brusic, *ibid.*, p. 177.
28. C. J. Dell'Oca and P. J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1487 (1976).
29. J. Kruger and J. P. Calvert, *ibid.*, **114**, 43 (1967).
30. W. W. Harvey and J. Kruger, *Electrochim. Acta*, **16**, 2017 (1971).
31. W. N. Hansen, T. Kuwana, and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **38**, 1810 (1966).
32. N. Winograd and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 333 (1969).
33. N. Winograd and T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4343 (1971).
34. W. N. Hansen, *Symp. Faraday Soc.*, **4**, 27 (1970).
35. H. B. Mark and E. N. Randall, *ibid.*, p. 157.
36. G. H. Brilmyer, A. Fujishima, K. S. V. Santhanam, and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **49**, 2057 (1977).
37. G. H. Brilmyer and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **52**, 685 (1980).
38. A Fujishima, H. Masuda, K. Honda, and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **52**, 682 (1980).
39. A. Fujishima, G. H. Brilmyer, and A. J. Bard, in "Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells," A. Heller, Ed., Electrochemical Society, Princeton, N.J. (Proceedings Vol. 77-3), 1977.
40. A. Fujishima, Y. Maeda, K. Honda, G. H. Brilmyer, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 840 (1980).
41. A. Rosencwaig, *Anal. Chem.*, **47**, 592A (1975).
42. W. R. Harshbarger and M. B. Robin, *Accounts. Chem. Res.*, **6**, 329 (1973).
43. Y. H. Pao, Ed., "Optoacoustic Spectroscopy and Detection," Academic Press, New York, 1977.
44. R. B. Somoano, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **17**, 238 (1978).
45. R. E. Malpas and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, submitted.
46. J. M. Sherfey and A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 665 (1958).
47. M. J. Joncich and H. F. Holmes, in "Proceedings of First Australian Conference on Electrochemistry," J. A. Friend and F. Gutmann, Eds., Pergamon, New York, 1965, pp. 138–146.
48. B. B. Graves, *Anal. Chem.*, **44**, 993 (1972).
49. S. L. Cooke and B. B. Graves, *Chem. Instr.*, **1**, 119 (1968).
50. R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 263 (1975).
51. R. E. Malpas, R. A. Fredlein, and A. J. Bard, *ibid.*, **98**, 171, 339 (1979).
52. A. V. Gokhshtein, *Russ. Chem. Rev.*, **44**, 921 (1975).
53. W. H. Flygare, "Molecular Structure and Dynamics," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1978, Chap. 8.
54. H. A. Szmanski, Ed., "Raman Spectroscopy," Plenum, New York, 1970.
55. W. Kiefer and H. J. Bernstein, *Mol. Phys.*, **23**, 835 (1972).
56. D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski, and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1699 (1975).
57. D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *ibid.*, **98**, 4029 (1976).
58. M. R. Suchanski and R. P. Van Duyne, *ibid.*, **98**, 250 (1976).
59. D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 235 (1975).
60. R. P. Van Duyne, M. R. Suchanski, J. M. Lakovits, A. R. Siedle, K. D. Parks, and T. M. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2832 (1979).
61. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 80.

62. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Letters*, **26**, 163 (1974).
63. R. L. Paul, A. J. McQuillan, P. J. Hendra, and M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 248 (1975).
64. R. P. Cooney, E. S. Reid, P. J. Hendra, and M. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2002 (1977).
65. M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *ibid.*, **99**, 5215 (1977).
66. D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 1 (1977).
67. G. Hagen, B. Simic-Glavaski, and E. Yeager, *ibid.*, **88**, 269 (1978).
68. J. A. Creighton, M. G. Albrecnt, R. F. Hester, and J. A. D. Matthew, *Chem. Phys. Letters*, **55**, 55 (1978).
69. B. Pettinger and U. Wenning, *ibid.*, **56**, 253 (1978).
70. M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1812 (1975).
71. F. K. King, R. P. Van Duyne, and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **69**, 4472 (1978).
72. P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds., "Characterization of Solid Surfaces," Plenum, New York, 1974.
73. T. A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy," Plenum, New York, 1975.
74. A. W. Czanderna, Ed., "Methods of Surface Analysis," Elsevier, Amsterdam, 1975.
75. C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 818A, 855A (1975).
76. J. W. Mayer and J. M. Poate, in "Thin Films—Interdiffusion and Reactions," J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1978, Chap. 6.
77. R. M. Ishikawa and A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 317 (1976).
78. W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. L. Hagans, and E. Yeager, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 365 (1977).
79. P. N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 139 (1977).
80. J. S. Hammond and N. Winograd, *ibid.*, **78**, 55 (1977).
81. D. A. Shirley, Ed., "Electron Spectroscopy," North Holland, Amsterdam, 1972.
82. S. H. Hercules and D. M. Hercules in P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds., *op. cit.*, Chap. 13.
83. B. G. Baker, *Mod. Asp. Electrochem.*, **10**, 93 (1975).
84. K. S. Kim, N. Winograd, and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6296 (1971).
85. C. M. Elliott and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **48**, 1247 (1976).
86. J. S. Hammond and N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 123 (1977).
87. J. S. Hammond and N. Winograd, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 826 (1977).
88. C. C. Chang in P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds., *op. cit.*, Chap. 20.
89. S. H. Kulpa and R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1588 (1977).
90. C. C. Chang, B. Schwartz, and S. P. Murarka, *ibid.*, **124**, 922 (1977).
91. J. L. Kahl and L. R. Faulkner, unpublished results.
92. H. Tachikawa and L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4379 (1978).
93. F.-R. Fan and L. R. Faulkner, *ibid.*, **101**, 4779 (1979).
94. G. A. Somorjai and H. H. Farrell, *Adv. Chem. Phys.*, **20**, 215 (1971).

95. J. B. Pendry, "Low Energy Electron Diffraction," Academic Press, New York, 1974.
96. E. Yeager, W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, and P. Hagans, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 348 (1978).
97. P. N. Ross, Jr., *ibid.*, **126**, 67, 78 (1979).
98. S. Bruckenstein and R. Rao Gadde, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 793 (1971).
99. J. A. McHugh in A. W. Czanderna, Ed., *op. cit.*
100. V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans, Jr., and P. Williams, *Appl. Phys. Letters*, **38**, 832 (1978).
101. T. M. McKinney, *Electroanal. Chem.*, **10**, 97 (1977).
102. I. B. Goldberg and A. J. Bard, in "Magnetic Resonance in Chemistry and Biology," J. N. Herak and K. J. Adamic, Eds., M. Dekker, Inc., New York, 1975, Chap. 10.
103. B. Kastening, *Progr. Polarogr.*, **3**, 195 (1972); *Chem. Ing. Tech.*, **42**, 190 (1970).
104. R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 151 (1964).
105. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications," McGraw-Hill, New York, 1972.
106. R. S. Alger, "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications," Interscience, New York, 1968.
107. N. M. Atherton, "Electron Spin Resonance: Theory and Applications," Halsted Press, New York, 1973.
108. I. B. Goldberg, A. J. Bard, and S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2550 (1972).
109. I. B. Goldberg and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3281 (1971); **78**, 290 (1974).
110. R. D. Allendoerfer, G. A. Martinchek, and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, **47**, 890 (1975).
111. D. H. Geske and A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2671 (1960).
112. M. E. Peover, *Electroanal. Chem.*, **2**, 1 (1967).
113. A. J. Bard, K. S. V. Santhanam, J. T. Maloy, J. Phelps, and L. O. Wheeler, *Disc. Faraday Soc.*, **45**, 167 (1968).
114. R. L. Ward and S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3612 (1954); **79**, 2086 (1957).
115. R. Chang and C. S. Johnson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2338 (1966).
116. A. E. J. Forno, M. E. Peover, and R. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1322 (1970).
117. B. A. Kowert, L. Marcoux, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5538 (1972).
118. R. A. Marcus, *Electrochim. Acta*, **13**, 995 (1968) and references cited therein.
119. J. M. Hale and M. E. Peover, in "Reactions of Molecules at Electrodes," N. S. Hush, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, Chaps. 4 and 5.
120. I. B. Goldberg, D. Boyd, R. Hirasawa, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **78**, 295 (1974).
121. R. Koopmann and H. Gerischer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **70**, 118, 127 (1966).
122. B. Kastening, *ibid.*, **72**, 20 (1968).
123. K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1058 (1967).
124. E. Janzen, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 31 (1971).

125. A. J. Bard, J. C. Gilbert, and R. D. Goodin, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 620 (1974).
126. T. Kuwana, *Electroanal. Chem.*, **1**, 197 (1966).
127. A. J. Bard, K. S. V. Santhanam, S. A. Cruser, and L. R. Faulkner in "Fluorescence," G. G. Guilbault, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, Chap. 14.
128. A. Zweig, *Adv. Photochem.*, **6**, 425 (1968).
129. E. A. Chandross, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, *Ser. 2*, **31**, 571 (1969).
130. D. M. Hercules, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 301 (1969).
131. D. M. Hercules in "Physical Methods of Organic Chemistry," Part II, Chap. 13, A. Weissberger and B. Rossiter, Eds., Academic, New York, 1971.
132. A. Weller and K. Zachariasse in "Chemiluminescence and Bioluminescence," M. Cormier, D. M. Hercules, and J. Lee, Eds., Plenum, New York, 1973, pp. 169–181.
133. A. J. Bard, C. P. Keszthelyi, H. Tachikawa, and N. E. Tokel, *ibid.*, p. 193.
134. K. A. Zachariasse in "The Exciplex," M. Gordon, W. R. Ware, P. DeMayo, and W. R. Arnold, Eds., Academic Press, New York, 1975, p. 275.
135. A. J. Bard and S. M. Park, *ibid.*, p. 305.
136. L. R. Faulkner, *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two*, **9**, 213 (1975).
137. L. R. Faulkner and A. J. Bard, *Electroanal. Chem.*, **10**, 1 (1977).
138. L. R. Faulkner, *Meth. Enzymol.* **57**, 494 (1978).
139. S. M. Park, *Rev. Chem. Intermed.*, in press.
140. R. S. Glass and L. R. Faulkner in "Chemi- and Bio-Energized Processes," W. Adam and G. Cilento, Eds., Academic, New York, in press.
141. G. B. Schuster, *Accounts Chem. Res.*, **12**, 366 (1979).
142. J. T. Maloy in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry," J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 9.
143. J. T. Maloy and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5968 (1971).
144. J. A. Seckel and J. T. Maloy, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1293 (1979).
145. G. H. Brilmyer and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 104 (1980).
146. L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1725 (1977).
147. P. R. Michael and L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7754 (1977).
148. D. J. Freed and L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2097 (1971).
149. E. A. Chandross and R. E. Visco, *J. Phys. Chem.*, **72**, 378 (1968).
150. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **53**, 101 (1970).
151. M. Gleria and R. Memming, *Z. Phys. Chem.*, **101**, 171 (1976).
152. L. S. R. Yeh and A. J. Bard, *Chem. Phys. Letters*, **44**, 339 (1976).
153. J. D. Luttmer and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1423 (1978).
154. H. Gerischer, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **1**, 139 (1961).
155. H. Gerischer, in "Physical Chemistry—An Advanced Treatise," Vol. IXA, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, Eds., Academic Press, New York, 1970, p. 463.
156. V. A. Myamlin and Yu. V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors," Plenum Press, New York, 1967.
157. P. J. Holmes, "The Electrochemistry of Semiconductors," Academic Press, New York, 1961.
158. R. Memming, *Electroanal. Chem.*, **11**, 1 (1979).

159. A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 189 (1978).
160. A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, "Semiconductor Surfaces," No. Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
161. A. K. Jonscher, "Principles of Semiconductor Device Operation," Wiley, New York, 1960.
162. D. Madelung, in "Physical Chemistry—An Advanced Treatise," Vol. X, W. Jost, Ed., Academic Press, New York, 1970, Chap. 6
163. G. Ertl and H. Gerischer, *ibid.*, Chap. 7.
164. F. Lohmann, *Z. Naturforsch., Teil A*, **22**, 843 (1967).
165. R. Gomer and G. Trypson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4413 (1977).
166. W. Schottky, *Z. Phys.*, **113**, 367 (1939); **118**, 539 (1942).
167. N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A171**, 27 (1939).
168. E. C. Dutoit, F. Cardon, and W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1285 (1976).
169. A. J. Bard, *J. Photochem.*, **10**, 59 (1979).
170. A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148 (1971); *Nature* (London), **238**, 37 (1972).
171. D. Laser and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1027 (1976).
172. B. Miller and A. Heller, *Nature* (London), **262**, 680 (1976).
173. G. Hodes, D. Cahen, and J. Manassen, *ibid.*, **260**, 312 (1976).
174. M. S. Wrighton, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Ellis, and K. D. Legg in "Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells", A. Heller, Ed., Electrochem. Soc., Princeton, N.J., Proc. Vol. 77-3, 1977, p. 138.
175. H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 361 (1977).
176. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, and D. S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
177. J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 241 (1976).
178. T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 355 (1976).
179. M. Halman, *Nature*, **275**, 115 (1978).
180. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7729 (1977).
181. C. R. Dickson and A. J. Nozik, *ibid.*, **100**, 8007 (1978).
182. H. Gerischer and F. Willig, "Topics in Current Chemistry," Springer Verlag, Berlin, Vol. 61, 1976, p. 31.
183. H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 218C (1978).
184. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).
185. Yu. Y. Gurevich, Yu. V. Pleskov, and Z. A. Rotenberg, "Photoelectrochemistry," Plenum, New York, 1978.
186. G. A. Kenney and D. C. Walker, *Electroanal. Chem.*, **5**, 1 (1971).
187. G. C. Barker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 728 (1971).
188. G. C. Barker, D. McKeown, M. J. Williams, G. Bottura, and V. Concialini, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **56**, 41 (1974).
189. Yu. V. Pleskov, Z. A. Rotenberg, V. V. Eletsky, and V. I. Lakomov, *ibid.*, p. 52.
190. A. Brodsky and Yu. V. Pleskov, in "Progress in Surface Sciences," Vol. 2, Part I, S. G. Davidson, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1972.

191. Yu. V. Pleskov and Z. A. Rotenberg, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 11, 1 (1978).
192. H. Tachikawa and L. R. Faulkner in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry," P. T. Kissinger, Ed., Marcel Dekker, New York, in press.
193. A. Henglein, *Electroanal. Chem.*, 9, 163 (1976).
194. S. P. Perone and H. D. Drew in "Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis: Solids, Solutions, and Polymers," J. Fitzgerald, Ed., Marcel Dekker, New York, 1971, Chap. 7.
195. S. P. Perone and J. R. Birk, *Anal. Chem.*, **38**, 1589 (1966).
196. G. L. Kirschner and S. P. Perone, *ibid.*, **44**, 443 (1972).
197. R. A. Jamieson and S. P. Perone, *J. Phys. Chem.*, 76, 830 (1972).
198. J. I. H. Patterson and S. P. Perone, *J. Phys. Chem.*, 77, 2437 (1973).
199. D. C. Johnson and E. W. Resnick, *Anal. Chem.*, **44**, 637 (1972); J. R. Lubbers, E. W. Resnick, P. R. Gaines, and D. C. Johnson, *ibid.*, **46**, 865 (1974).
200. H. Debrodt and K. E. Heusler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 1172 (1977).
201. W. J. Albery, M. D. Archer, N. J. Field, and A. D. Turner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **56**, 28 (1974).
202. M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 17 (1975).
203. C. T. Lin and N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **80**, 97 (1976).
204. W. J. Albery and M. D. Archer, *Electrochim. Acta*, **21**, 1155 (1976).
205. W. J. Albery and M. D. Archer, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 688 (1977).
206. W. J. Albery and M. D. Archer, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 1, 19 (1978).

14.8 习　题

14.1　在图14.1.4中由曲线a到j是在710nm下的吸收率，其值为0.040，0.072，0.111，0.179，0.279，0.411，0.633，0.695，0.719，0.725。试计算由曲线a到j所对应的电势下，Co(Ⅱ)络合物与Co(Ⅰ)络合物之浓度比。试给出E对该比值对数的图，由图确定n并求$E^{0'}$。

14.2　给定邻-甲苯胺及其氧化物的$D=6.2\times10^{-6}cm^2/sec$，试从图14.1.3中吸收率图的斜率计算产物的摩尔吸收率ε，并计算微栅的有效面积。

14.3　计算金膜OTE上产物还原时，当$\varepsilon_R=10^2$，10^3和$10^4M^{-1}cm^{-1}$时的吸收率-时间曲线。令$D_O=1\times10^{-5}cm^2/sec$，$C_O^*=1mM$。绘出1到100msec时间范围内的图。讨论吸收率的数值及其实验意义。

14.4　试计算一个$\varepsilon=10^4M^{-1}cm^{-1}$的化合物的$10^{-3}M$溶液之消光系数$k$。

14.5　根据图14.1.9的数据，计算在2.0，2.4，2.8，3.2，3.6和4.0eV下金的n和k值。把它们对相应于此光子能量的波长作图。你能否在你作的图的基础上解释金的颜色？

14.6　在IRS实验中，监测可吸收光的物质R，其特征是正向阶跃中物质O在

扩散控制的速度下还原到R，在反向阶跃中 R 反回到O也为扩散控制。
表明标化吸收率为 28

$$\mathscr{A}(t\leqslant\tau)/\mathscr{A}(\tau)=1-\exp(a^2t)\operatorname{erfc}(at^{1/2})$$

$$\mathscr{A}(t>\tau)/\mathscr{A}(\tau)=\exp[a^2(t-\tau)]\operatorname{erfc}[a(t-\tau)^{1/2}]$$

这里τ是正向阶跃宽度，$a=D_R^{1/2}/\delta$。假设τ足够大，以致（14.1.4）式适用。为了简单起见，你可以假设 $D_O=D_R=D$。拟合此暂态过程需要多少参数？在$0\leqslant t/\tau\leqslant 2$的范围绘出$t/\tau$的10个值的点。

14.7 对水溶液（$n_2=1.34$）与玻璃上的铂膜（$n_1=1.55$）接触的IRS体系计算δ值。入射角θ_1是75°，入射光的波长是400nm。在600和800nm下δ的适用值为多少？假设入射角增加到80°，在600nm下什么样的δ值适用？

14.8 对于图14.1.26的正向和反向，推导描述喇曼强度为时间函数的方程式。证明图14.1.25 b中所观察到的线性关系是预料之中的。由斜率的真实值能够得到某些信息吗？如何用这种暂态过程作为机理判据？提示，此题可以用类似于推导（14.1.2）式时所用的方法解决。

14.9 假设图14.2.3中的XPS谱带是由在1486.6eV下Al K_α激发而得。光电子的动能是多少？用1253.6eV下的Mg K_α激发所测出的动能应为多少？

14.10 在绘图14.3.7时为什么必须标化碳响应？

14.11 （a）假设图14.3.5中所描述的实验是以电产生的稳定的自由基阴离子来完成的，但其他的都是与所叙述的条件一样（t_p，浓度等）。绘出在此条件下所预期的信号-时间曲线。

（b）在图14.3.6中的体系中，自由基阴离子二聚化的速度常数k_2可以从半寿命$t_{1/2}$和t_p时自由基阴离子近似浓度来确定。在图14.3.5结果的基础上确定k_2并与注解中所列的该问题严格解所得之值加以对比。

14.12 采用反-芪为阻断体有可能测定在某些氧化还原过程中三重态产生的效率。例如荧蒽三重态参加如下反应：

$$^3\text{FA}^* + \text{反}-\text{S} \longrightarrow {}^3(\text{芪})^* + \text{FA}$$

然后芪三重态蜕变为*cis*和*trans*基态形式并有已知的分数比。设计一个整体电解实验来测量在10-MP$^+$和FA$^-$之间的反应中三重态形成的效率。推导出所测之量与三重态效率相关联的方程式。为什么必须整体电解？ 2 6

14.13 根据图14.4.5中的半波电势，下面电极反应的$E^{0'}$值可以确定出来：

$$\text{TMPD}^+ + e \rightleftharpoons \text{TMPD}$$

$$\text{Py} + e \rightleftharpoons \text{Py}^-$$

它们是多少？下面反应析出多少自由能：

$$TMPD^{+} + Py^{-} \longrightarrow TMPD + Py$$

根据图14.4.4中的荧光光谱，确定 $^1Py^*$ 与 Py 之间的能量关系。评述在 $TMPD^+$ 和 Py^- 之间的反应中生成 $^1Py^*$ 的概率，并解释光的作用。

14.14 解释图14.4.5中下面的部分。

14.15 图14.4.6中的暂态过程是由比通常所用的波形更复杂的波形而得。第一步500msec产生 PPD^-，第二步产生 TH^+。但是在 $0.10 \leq t_r/t_f \leq 0.12$ 的时间，电势跃到0V，此时 TH^+ 进行异相还原，然后重新开始电产生 TH^+。光输出的凹谷滞后于所施之零脉冲这一事实，被引用来证明光致反应发生在与电极相距某一距离的溶液中。对这一点进行评论。你能否确定反应区与表面的距离？

14.16 半导体光致伏打电池的性质可以从 i-E 曲线，诸如图14.5.6 a 中的曲线来推断（忽略内阻的影响）。假设O/R偶是 $Fe(CN)_6^{3-}$ $(0.1M)$/$Fe(CN)_6^{4-}$ $(0.1M)$，$E_{fb} = -0.20$V（相对SCE），极限光电流由光通量 6.2×10^{15} Photons/sec来决定，它完全被吸收并转化为分离的电子/空穴对。当电池由电解液中的 n 型半导体和铂电极构成时，在照射下最大开路电压和短路电流为多少？绘出此电池所预期的输出电流对输出电压的图。此电池最大输出功率为多少？

14.17 常常用来表示"空间电荷区厚度" L_1 的公式是[154,158]

$$L_1 = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D} \Delta\phi \right)^{1/2} \approx \left(1.1 \times 10^6 \frac{\Delta\phi}{N_D} \varepsilon \right)^{1/2} \text{cm}$$

（单位：N_D，cm^{-3}；$\Delta\phi$，V）。对 $\varepsilon = 10$ 的半导体，在几个 N_D 值下绘出 L_1 随 $\Delta\phi$ 变化的图。为了光的有效利用，大部分辐射应在空间电荷区中吸收。光的吸收服从比尔（Beer）定律关系，吸收效率为 $\alpha(cm^{-1})$，于是可以确定"进入深度"$\sim 1/\alpha$。如果用 $\alpha = 10^5 cm^{-1}$，能带弯曲为0.5V，应推荐的掺杂密度 N_D 为多少？为什么在半导体光电化学电池中不希望很低的掺杂？

14.18 讨论图14.8.1中所示之能级情况下的半导体电极用染料敏化的情况。解释照射下这个体系如何工作。

14.19 范韦泼麦尔（A. M. Van Wezemael）等报道了 $1M$ KCl，$0.01M$ HCl 中 n 型和 p 型InP的莫特-肖特基图，如图14.8.2所示。由此结果确定平带电场和两个半导体的掺杂密度。把 n 型和 p 型InP的 E_{fb} 之差与此材料的 E_g（1.3eV）可否加以比较？

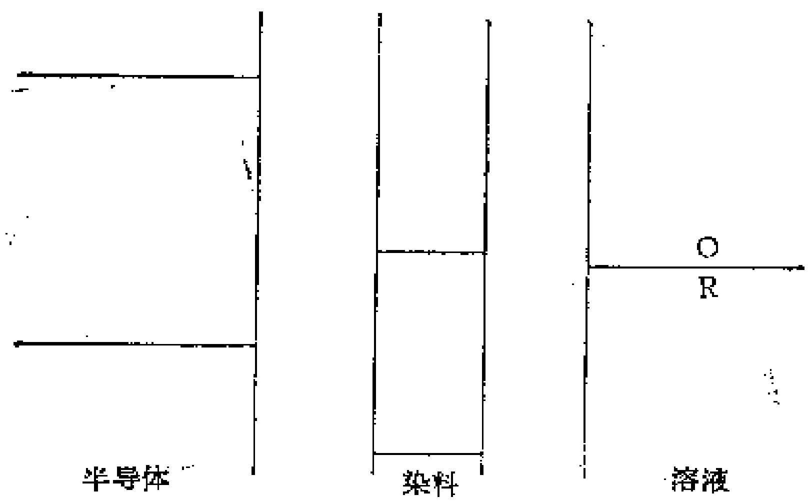


图 14.8.1

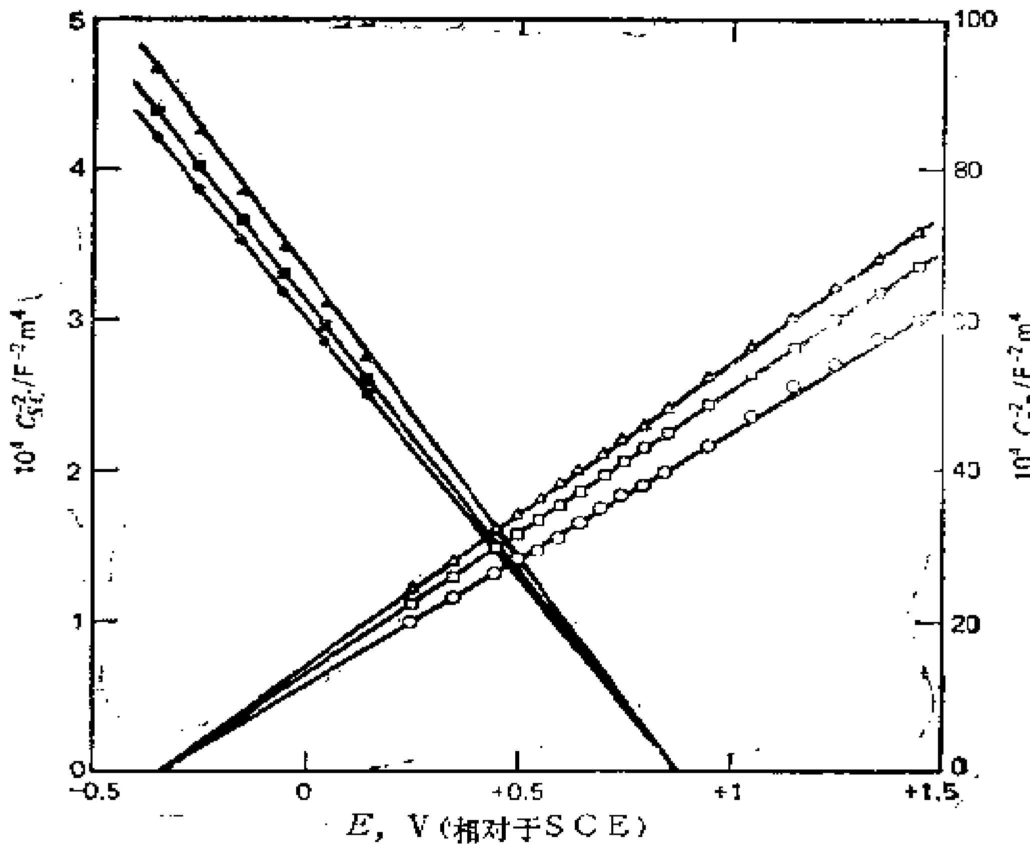


图 14.8.2 n 型和 p 型InP $(\overline{111})$ 平面的莫特-肖特基图。电解液组成：1M KCl＋0.01M HCl，n 型：(○) 200Hz，(□)2500Hz，(△)20000Hz；p 型：(●)200Hz，(■) 2500Hz，(▲)20000Hz。纵轴向左是 p 型，向右是 n 型。〔引自A. M. Van Wezemael, W. H. Laflere, F. Cardon, and W. P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.*, 87,105(1978).〕

14.20 曾提出下列电池作为光电化学蓄电池：

$$n\text{-}TiO_2/0.2MBr^-(pH=1)//0.1MI_3^-(pH=1)/Pt$$

在此条件下，n-TiO_2的E_{fb}是－0.30V（相对SCE）。在照射下，在TiO_2上光氧化产生Br_2。(a) 写出在照射下两个电极上发生的半电池反应。在照射下最大开路电压为多少（假设无液接界电势）？(b) 在光-充电循环中Br_2和I^-在电池中积累。如果在充电过程中一半I_3^-被转化，而在暗放电时铂电极用于Br_2/Br^-电池，问充好电的电池的电压为多少？写出暗放电时所发生的各个半反应。

附录A 数学方法

对许多电化学现象的了解，其关键在于能否解出一定的微分方程，因此扼要地介绍一些重要的数学方法是很有必要的。本附录仅仅作为一篇综述或引言，并不是一种数学上严格的阐述。如果需要更全面的知识，可以参看有关文献。然而，本文的水平将能使读者解决所遇到的问题，以及弄懂正文中公式的推导。

A.1 用拉普拉斯变换技术解微分方程

A.1.1 偏微分方程

我们主要遇到的偏微分方程（PDEs）出现在处理进行异相反应的电极表面附近的扩散过程中。因此溶质浓度既是时间 t 也是距电极的距离 x 的函数。所以浓度 $C(x,t)$ 将服从菲克扩散定律（4.3节）的某一形式，例如

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad (A.1.1)$$

式中 D 是所研究物质的扩散系数。该方程式是一个线性 PDE，因为它仅包含 $C(x,t)$ 的一次或零次幂及它的导数。方程式的阶数是指最高次导数；因此上述例子是一个二阶偏微分方程。

解偏微分方程的许多困难是由于甚至其通解的函数形式也不固定所造成的。的确，一个给定的 PDE 一般有许多解；例如，方程式：

$$\frac{\partial z}{\partial x}-\frac{\partial z}{\partial y}=0 \qquad (A.1.2)$$

下列任一关系式都能满足它：

$$z=Ae^{(x+y)} \qquad (A.1.3)$$

$$z = A\sin(x+y) \quad (A.1.4)$$

$$z = A(x+y) \quad (A.1.5)$$

这个特点与仅含有单变量函数的导数的常微分方程（ODE）的性质相反。通常ODE解的形式是由ODE本身决定的。例如，描述单分子蜕变的线性一阶ODE：

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (A.1.6)$$

有着单一的通解：

$$C(t) = (\text{常数})e^{-kt} \quad (A.1.7)$$

适用于特殊问题的边界条件仅仅用以给出积分常数。

一个PDE的解的形式及常数的求出，通常取决于边界条件；并且同一PDE在不同边界条件下的解将得到不同的函数关系。

A.1.2 拉普拉斯变换介绍[1-3]

拉氏变换在解某些类型的微分方程中，特别是在电化学中所遇到的微分方程中，是很有价值的，因为它能把问题转换到一个可以进行简单数学运算的领域。大概最熟悉的变换是用对数解复杂的倍乘问题。首先将被运算数变换成它们的象——对数。在变换域中用加法来解此题目。这样得到了答案的变换式，通过逆变换给出答案本身。

拉氏变换的应用也相类似。ODE的变换得到一个表达式，代数计算将提供此ODE解的变换式，然后通过逆变换完成其解。用类似的方法，PDE可以变换成ODE，此后用常规方法或进一步通过变换技术解出ODE。这种方法是十分方便的，但是几乎完全限制在线性微分方程中。

函数 $F(t)$ 对 t 的拉氏变换用符号 $L\{F(t)\}$，$f(s)$ 或 $\overline{F}(s)$ 表示，并定义如下：

$$L\{F(t)\} \equiv \int_0^{\infty} e^{-st}F(t)dt \quad (A.1.8)$$

变换的存在是有条件的，它要求：（a）$F(t)$ 在区间 $0 \leq t < \infty$

内所有内部点是有界的；（b）有有限个不连续点；（c）它是指数级的。最后一个条件表明 $t\to\infty$ 时对某一常数 α，$e^{-\alpha t}|F(t)|$ 必须是有界的；这样就要求当 t 变得很大时，函数值增长要比某个指数 $e^{\alpha t}$ 更慢。很清楚，e^{-2t} 是指数级的，而 e^{t^2} 则不是。第一个条件明显地排除了 $(t-1)^{-1}$ 变换的存在，但它不能判断 $t^{-1/2}$ 或 t^{-1}。反之，如果 $|t^nF(t)|$ 对小于 1 的某个正的 n 值有界的话，$F(t)$ 在 $t=0$ 时具有无限大的不连续点。这样 $t^{-1/2}$ 存在拉氏变换而 t^{-1} 却没有。在实际应用中，（a）和（c）往往出现阻碍而（b）很少如此。

许多变换可以通过定义的积分直接得到，而另一些通过间接途径可以更方便地得出。表 A.1.1 列出了一些常见函数及其变换的简表。更为详细的表可在文献[1,2,4~6]中找到。

表 A.1.1 常见函数的拉氏变换①

$F(t)$	$f(s)$
A（常数）	A/s
e^{-at}	$1/(s+a)$
$\sin at$	$a/(s^2+a^2)$
$\cos at$	$s/(s^2+a^2)$
$\sinh at$	$a/(s^2-a^2)$
$\cosh at$	$s/(s^2-a^2)$
t	$1/s^2$
$t^{(n-1)}/(n-1)!$	$1/s^n$
$(\pi t)^{-1/2}$	$1/s^{1/2}$
$2(t/\pi)^{1/2}$	$1/s^{3/2}$
$\dfrac{x}{2(\pi Kt^3)^{1/2}}[\exp(-x^2/4Kt)]$	$e^{-\beta x}$，式中 $\beta=(s/K)^{1/2}$
$\left(\dfrac{K}{\pi t}\right)^{1/2}[\exp(-x^2/4Kt)]$	$e^{-\beta x}/\beta$
$\mathrm{erfc}[x/2(Kt)^{1/2}]$	$e^{-\beta x}/s$
$2\left(\dfrac{Kt}{\pi}\right)^{1/2}\exp(-x^2/4Kt)-x\,\mathrm{erfc}[x/2(Kt)^{1/2}]$	$e^{-\beta x}/s\beta$
$\exp(a^2t)\mathrm{erfc}(at^{1/2})$	$\dfrac{1}{s^{1/2}(s^{1/2}+a)}$

① 引自 R. V. Churchill, "Operational Mathematics", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1958, pp. 323ff.

A.1.3 变换的基本性质[1~3]

拉氏变换在下式中是线性的，

$$L\{aF(t)+bG(t)\}=af(s)+bg(s) \quad (A.1.9)$$

这一性质是直接从定义及积分计算的基本特性得出的。

解微分方程时，变换的价值是把方程相对于变换变量的导数转换成 S 的代数式。例如，

$$L\left\{\frac{dF(t)}{dt}\right\}=sf(s)-F(0) \quad (A.1.10)$$

证明是以分部积分为依据的：

$$L\left\{\frac{dF(t)}{dt}\right\}=\int_0^\infty e^{-st}\frac{dF(t)}{dt}dt \quad (A.1.11)$$

$$=\left[e^{-st}F(t)\right]_0^\infty+s\int_0^\infty e^{-st}F(t)dt \quad (A.1.12)$$

$$=-F(0)+sf(s) \quad (A.1.13)$$

可以类似地表示为

$$L\{F''\}=s^2f(s)-sF(0)-F'(0) \quad (A.1.14)$$

其通式是

$$L\{F^{(n)}\}=s^nf(s)-s^{n-1}F(0)-s^{n-2}F'(0)-\cdots-F^{(n-1)}(0) \quad (A.1.15)$$

除了 t 之外的微分运算，变换是不被注意的：

$$L\left\{\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}\right\}=\frac{\partial f(x,s)}{\partial x} \quad (A.1.16)$$

这是由于对于变换目的来说，除 t 以外的变量都认为是常数的缘故。

其它一些有用的性质是积分的变换及指数乘积的作用：

$$L\left\{\int_0^t F(x)dx\right\}=\frac{1}{s}f(s) \quad (A.1.17)$$

$$L\{e^{at}F(t)\}=f(s-a) \quad (A.1.18)$$

例如，

$$L\{\sin\ bt\}=\frac{b}{s^2+b^2} \qquad (A.1.19)$$

$$L\{e^{at}\sin\ bt\}=\frac{b}{(s-a)^2+b^2} \qquad (A.1.20)$$

当逆变换不能从表中所列的函数得出时，有时可以通过卷积积分得到：

$$L^{-1}\{f(s)g(s)\}=F(t)*G(t)$$

$$=\int_0^t F(t-\tau)G(\tau)d\tau \qquad (A.1.21)$$

应当注意，$F(t)*G(t)$ 只是卷积积分的标志，它并不表示一个乘积。

A.1.4 用拉氏变换解常微分方程

让我们以弹簧为例，计算它上面的一个质点从初始位移 A 释放后，相对于平衡位置的与时间有关的位置。当然这是线性谐波振荡器的问题。令 y 是位移，k 是弹簧的力学常数。于是，当 $y'(0)=0$，

$$m\frac{d^2y}{dt^2}=-ky \qquad (A.1.22)$$

通过变换，我们得到

$$s^2\overline{y}-sy(0)-y'(0)=-\frac{k}{m}\overline{y} \qquad (A.1.23)$$

$$s^2\overline{y}-As=-\frac{k}{m}\overline{y} \qquad (A.1.24)$$

$$\overline{y}=\frac{As}{s^2+k/m} \qquad (A.1.25)$$

然后逆变换得出解：

$$L^{-1}\{\overline{y}\}=y(t)=A\cos\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}t \qquad (A.1.26)$$

第二个例子让我们求图A.1.1电路中开关闭合后总的$i(t)$。若假设C上的初始电量为零，由基本原理可得出此系统的如下表达式子：

$$E = iR + \frac{1}{C}\int_0^t i(\tau)d\tau + L\frac{di}{dt} \qquad (A.1.27)$$

按上述方法解，我们得到

$$\frac{E}{s} = \bar{i}R + \frac{1}{sC}\bar{i} + Ls\bar{i} \qquad (A.1.28)$$

$$\bar{i} = \frac{E/L}{s^2 + Rs/L + 1/LC} \qquad (A.1.29)$$

这有以下形式：

$$L\{Ae^{-at}\sin\ bt\} = \frac{Ab}{(s+a)^2 + b^2} \qquad (A.1.30)$$

并且代数计算证明a为$R/2L$，b^2为（$1/LC - R^2/4L^2$）。因此常数A是E/Lb，其解为

$$i = \frac{E}{Lb}e^{-at}\sin\ bt \qquad (A.1.31)$$

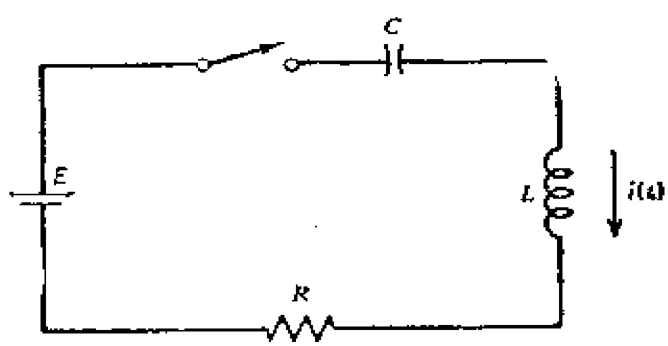


图 A.1.1

在我们的研究中，好几次需要解下述形式的方程式：

$$\frac{d^2C(x)}{dx^2} - a^2C(x) = -b \qquad (A.1.32)$$

变换并进一步计算得到

$$s^2\bar{C}(s) - sC(0) - C'(0) - a^2\bar{C}(s) = -b/s \qquad (A.1.33)$$

$$\overline{C}(s)=\frac{-b+s^2C(0)+sC'(0)}{s(s-a)(s+a)} \qquad (A.1.34)$$

若不首先将此式分离成部分分数，进行逆变换是不方便的；因此我们将暂缓讨论这个解，而概括地介绍一下此技术。

展开此式必须首先尽可能地因式分解成真正线性及真正二次因子；例如，

$$\frac{s+3}{(s-1)^2(s-2)(s-3)(s^2+2s+2)} \qquad (A.1.35)$$

然后按以下规则写成级数和的形式[7]：

1. 若线性因子$as+b$在分母中出现n次，此处与这个因子相对应的就有n个部分分数之和：

$$\frac{A_1}{as+b}+\frac{A_2}{(as+b)^2}+\cdots+\frac{A_n}{(as+b)^n} \qquad (A.1.36)$$

式中A_i为常数且$A_n\neq 0$。

2. 如果二次因子as^2+bs+c在分母中出现n次，此处与这个因子对应的就有n个部分分数之和：

$$\frac{A_1s+B_1}{as^2+bs+c}+\frac{A_2s+B_2}{(as^2+bs+c)^2}+\cdots+\frac{A_ns+B_n}{(as^2+bs+c)^n} \qquad (A.1.37)$$

式中A_i和B_i为常数且A_nS+B_n不恒等于零。这样，上述例子展开成

$$\frac{s+3}{(s-1)^2(s-2)(s-3)(s^2+2s+2)}=\frac{A}{s-1}+\frac{B}{(s-1)^2}+$$

$$+\frac{C}{s-2}+\frac{D}{s-3}+\frac{Es+F}{s^2+2s+2} \qquad (A.1.38)$$

求常数通常有两种方法。其一是左边乘以分母，把两边展开成多项式，并令同s幂的系数相等；另一是代入s值并解联立方程式。

现在回到我们前面谈的问题上，可将其解的变换展开如下：

$$\overline{C}(s)=\frac{-b+s^2C(0)+sC'(0)}{s(s-a)(s+a)} \qquad (A.1.39)$$

$$= \frac{A'}{s+a} + \frac{B'}{s-a} + \frac{D'}{s} \qquad (A.1.40)$$

方程式乘以 s，然后令 $s=0$，很容易求出 D' 是 b/a^2。求 A' 和 B' 必须等待边界条件 $C(0)$ 和 $C'(0)$ 的确定，但是我们仍然可以逆变换成一般的形式：

$$C(x) = \frac{b}{a^2} + A'e^{-ax} + B'e^{ax} \qquad (A.1.41)$$

A.1.5 联立线性常微分方程的解

为了说明变换方法用于解联立线性 ODE 的用途，我们研究以下的动力学历程。

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} B + C \\ B &\xrightarrow{k_2} D \qquad (A.1.42) \\ C + (Z) &\xrightarrow{k_3'} D \end{aligned}$$

我们的目的是计算 A，B，C 和 D 浓度的时间分布图；与此同时将 k_3' 认为假一级速度常数。假设 $t=0$ 时，[A]$=A^*$，[B]$=$[C]$=$[D]$=0$。描述该体系的ODE可以直接写成：

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \qquad (A.1.43)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (A.1.44)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] - k_3'[C] \qquad (A.1.45)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B] + k_3'[C] \qquad (A.1.46)$$

令 $L\{[A]\}=a$ 等等，我们可以写出下列联立代数方程式：

$$sa - A^* = -k_1 a \qquad (A.1.47)$$

$$sb = k_1 a - k_2 b \qquad (A.1.48)$$

$$sc = k_1 a - k_3' c \qquad (A.1.49)$$

$$sd = k_2 b + k'_3 c \tag{A.1.50}$$

显然用这些式子可以容易地解出 a， b， c 和 d；它们可以再变换成所求的各浓度。

A.1.6 偏微分方程的解

上面我们已经看出在各种不同的边界条件下解扩散方程

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{A.1.51}$$

是非常必要的。解此问题需要一个初始条件（$t=0$），以及两个 x 的边界条件。典型的是在初始状态$C(x,0)=C^*$和用半无限极限

$$\lim_{x\to\infty} C(x,t) = C^* \tag{A.1.52}$$

作为 x 的一个条件。因此，我们通常仅需要一个附加边界条件就可以完整地定义出问题。用一些已有的数据就可以得到一个局部解，这对于完成全面解也是有益的。

对于变量 t 变换PDE，我们得到

$$s\overline{C}(x,s) - C^* = D\frac{d^2\overline{C}(x,s)}{dx^2} \tag{A.1.53}$$

$$\frac{d^2\overline{C}(x,s)}{dx^2} - \frac{s}{D}\overline{C}(x,s) = -\frac{C^*}{D} \tag{A.1.54}$$

在上面ODE 的讨论中，我们已经能够解此方程，由（A.1.41）式可立即写出

$$\overline{C}(x,s) = \frac{C^*}{s} + A'(s)\exp[-(s/D)^{1/2}x] + B'(s)\exp[(s/D)^{1/2}x] \tag{A.1.55}$$

半无限极限本身可以变换为

$$\lim_{x\to\infty} \overline{C}(x,s) = \frac{C^*}{s} \tag{A.1.56}$$

因此，对于已有的条件$B'(s)$必须为零，所以，

$$\overline{C}(x,s)=\frac{C^*}{s}+A'(s)\exp[-(s/D)^{1/2}x] \quad (A.1.57)$$

和

$$C(x,t)=C^*+L^{-1}\{A'(s)\exp[-(s/D)^{1/2}x]\} \quad (A.1.58)$$

最后的求值取决于第三个边界条件。

A.1.7 零点位移定理[1]

电化学实验中经常遇到边界条件的突然改变。单阶跃技术是最明显的例子。这些实验的理论处理经常由于应用单位阶梯函数$S_\kappa(t)$而得以简化。$S_\kappa(t)$在$t=\kappa$时由0增加到1，更正确地说，

$$S_\kappa(t)=0 \quad t\leq\kappa \quad (A.1.59)$$

$$S_\kappa(t)=1 \quad t>\kappa \quad (A.1.60)$$

可以认为它是一个在时间$t=\kappa$时“闭合”的数学“开关”，它能精炼地表示复杂的边界条件。例如，讨论一个在$t=\kappa$以前维持在E_1的电势，突然改变到E_2。整个时序可以写成

$$E(t)=E_1+S_\kappa(t)(E_2-E_1) \quad (A.1.61)$$

与此类似，一个在阶跃之后线性扫描的电势程序可以表示为

$$E(t)=E_1+S_\kappa(t)v(t-\kappa) \quad (A.1.62)$$

一旦写出边界条件，它们常常需要变换。零点位移定理提供了必要的基础。它被概括为

$$L\{S_\kappa(t)F(t-\kappa)\}=e^{-\kappa s}f(s) \quad (A.1.63)$$

证明此式可依据定义：

$$L\{S_\kappa(t)F(t-\kappa)\}\equiv\int_0^\infty e^{-st}S_\kappa(t)F(t-\kappa)dt=\int_\kappa^\infty e^{-st}F(t-\kappa)dt$$

(A.1.64)

令$\theta=t-\kappa$并重新整理，可得到所希望的结果：

$$\int_\kappa^\infty e^{-st}F(t-\kappa)dt=e^{-\kappa s}\int_0^\infty e^{-\theta s}F(\theta)d\theta=e^{-\kappa s}f(s)$$

(A.1.65)

方程式 A.1.63 称为零点位移定理，因为它表明变换空间乘以

$e^{-\kappa s}$ 相当于实际时间轴位移一个 κ 的量。图A.1.2中示出了简单函数$F(t)=2t$的这一效应。

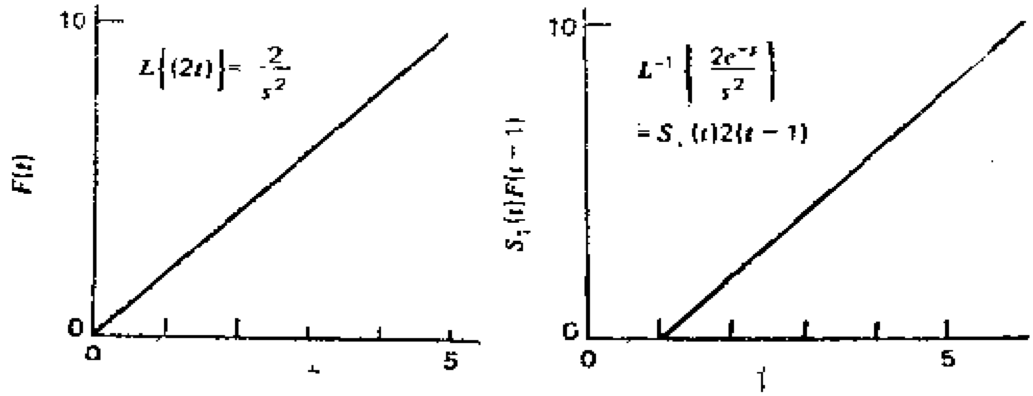


图 A.1.2 $F(t)=2t$的零点位移定理的效应

A.2 台劳(Taylor)展开式

当函数由于复杂而不能直接使用，或者在寻求线性近似时，常常将其展开成级数[2,8]。通常选择某一点作为中心位置，展开式表示它附近各点的函数。被截级数可期望对接近中心值处给予精确的表述，而对在较远距离的点则给予不太精确的表述。

A.2.1 含几个变量的函数的展开

三变量函数 $f(x,y,z)$ 可以在 (x_0, y_0, z_0) 点按台劳形式展开：

$$f(x,y,z)=f(x_0, y_0, z_0)+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!}\left[\left(\delta x\frac{\partial}{\partial x}+\delta y\frac{\partial}{\partial y}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\delta z\frac{\partial}{\partial z}\right)^j f(x, y, z\right]_{(x_0,y_0,z_0)} \qquad (A.2.1)$$

式中$\delta x=x-x_0$，$\delta y=y-y_0$，$\delta z=z-z_0$。圆括号中的式子是增加到 j 次幂的微分算符。$\partial/\partial x$，$\partial/\partial y$ 和 $\partial/\partial z$ 的各次幂是重微分的算符。算符乘以$f(x,y,z)$之后，对(x_0, y_0, z_0)取极限。

以电流-超电势方程的展开作为例子进行讨论[3,5,10]：

$$g[C_O(0,t),\ C_R(0,t),\ \eta]=i/i_0=\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}e^{-\alpha nf\eta}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}e^{(1-\alpha)nf\eta} \tag{A.2.2}$$

中心点选择在$(C_O^*,\ C_R^*,\ 0)$，式中$g=0$。如果仅保留$j=1$的项，则

$$\frac{i}{i_0}=\left[\delta C_O(0,t)\frac{\partial}{\partial C_O(0,t)}+\delta C_R(0,t)\frac{\partial}{\partial C_R(0,t)}+\delta_\eta\frac{\partial}{\partial_\eta}\right]g[C_O(0,t),\ C_R(0,t),\ \eta] \tag{A.2.3}$$

（在C_O^*，C_R^*，$\eta=0$时求导数）

代入导数并在中心点求值，得到

$$\frac{i}{i_0}=\frac{\delta C_O(0,t)}{\delta C_O^*}-\frac{\delta C_R(0,t)}{\delta C_R^*}-nf\delta\eta \tag{A.2.4}$$

或

$$i=i_0\left[\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}-\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}-\frac{nF}{RT}\eta\right] \tag{A.2.5}$$

此式与（3.5.33）式等效。$j=1$时截断级数，我们推导出较复杂公式（3.5.10）的简单线性近似。它对于与中心点小的偏移是正确的。若$\delta C_O(0,t)$，$\delta C_R(0,\ t)$和$\delta\eta$值较大，展开式的其它项必须被包括。完整的级数是容易推导的，留给读者作为练习。

A.2.2 单变量函数的展开

若所研究的函数仅有一个简单的独立变量，则台劳公式是（A.2.1）式的简化形式：

$$f(x)=f(x_0)+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!}(x-x_0)^j\left[\frac{\partial^j}{\partial x^j}f(x)\right]_{x=x_0} \tag{A.2.6}$$

此时展开式是对于$x=x_0$点得出的。

A.2.3 麦克劳林（Maclaurin）级数

当$f(x)$的台劳展开式是在$x=0$时得出，则称为麦克劳林级

数，其一般形式是

$$f(x)=f(0)+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!}x^j\left[\frac{\partial^j}{\partial x^j}f(x)\right]_{x=0} \quad (A.2.7)$$

A.3 误 差 函 数

在处理扩散问题时，常常遇到积分的标准误差曲线，也就是误差函数[2,8]：

$$\mathrm{erf}(x)\equiv\frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^x e^{-y^2}dy \quad (A.3.1)$$

当 x 变得很大时，此式接近其值为 1 的极限；因此，它的余数也常出现，并可简单地定义为

$$\mathrm{erfc}(x)\equiv 1-\mathrm{erf}(x) \quad (A.3.2)$$

图 A.3.1图示说明了这两个函数。应当注意，erf(x) 陡峭地上升，并对于任意大于 2 的 x 完全接近于它的极限值。

可用级数表示式进行求值[9,10]。麦克劳林展开式是

$$\mathrm{erf}(x)=\frac{2}{\pi^{1/2}}\left(x-\frac{x^3}{3}+\frac{x^5}{5\cdot 2!}-\frac{x^7}{7\cdot 3!}+\frac{x^9}{9\cdot 4!}-\cdots\right) \quad (A.3.3)$$

当$0\leq x\leq 2$时，它是很方便的。对于小于 0.1 的 x 值，可以从第一项得到线性的近似式：

$$\mathrm{erf}(x)\cong\frac{2x}{\pi^{1/2}}\ (x<0.1) \quad (A.3.4)$$

大的自变量（$x>2$）可通过下式较好地计算：

$$\mathrm{erf}(x)=1-\frac{e^{-x^2}}{\pi^{1/2}x}\left[1-\frac{1}{2x^2}+\frac{1\cdot 3}{(2x^2)^2}-\frac{1\cdot 3\cdot 5}{(2x^2)^3}+\cdots\right] \quad (A.3.5)$$

erf(x)的导数可以按照下节所叙述的莱布尼兹(Leibnitz)规则求出。

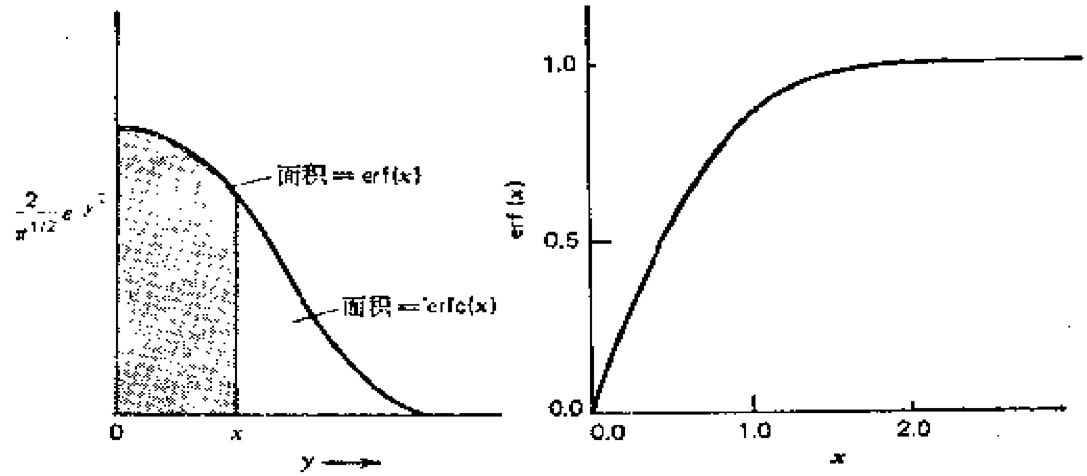


图 A.3.1 erf(x)和erfc(x)的定义和行为

A.4 莱布尼兹规则

莱布尼兹规则[5]提供定积分对一个参数的微分的基础：

$$\frac{d}{d\alpha}\int_{u_1(\alpha)}^{u_2(\alpha)} f(x,\alpha)dx = f[u_2(\alpha),\alpha]\frac{du_2}{d\alpha} - f[u_1(\alpha),\alpha]\frac{du_1}{d\alpha} + \int_{u_1(\alpha)}^{u_2(\alpha)}\frac{\partial f(x,\alpha)}{\partial\alpha}dx \qquad (A.4.1)$$

例如，

$$\frac{d}{dx}\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}}\frac{d}{dx}\int_0^x e^{-y^2}dy = \frac{2}{\pi^{1/2}}e^{-x^2} \qquad (A.4.2)$$

A.5 复数表示法

在许多涉及矢变量的问题中，例如交流电路分析（第九章），将物理量表示成复数函数是有用的[11]，以便得到二维的。一个复数可写作$z=x+jy$，其中$j=\sqrt{-1}$，x和y称为实部和虚部。z可以认为是表示所有可能x和y组合的复数平面中的一点，或者它可能是图A.5.1 a中所示笛卡儿坐标系统中的一个矢量。分量x沿实轴作图，y相对虚轴作图。只有当$x_1=x_2$和$y_1=y_2$时，两个复数

$z_1=x_1+jy_1$和$z_2=x_2+jy_2$才相等。

一个复变量函数同样是可以定出的，它们永远是可以分成实部和虚部的。也就是说，函数$w(z)$当$z=x+jy$时总是可以写成

$$w(z)=u(x,y)+jv(x,y) \qquad (A.5.1)$$

式中$u(x,y)$和$v(x,y)$都是实数。例如，

$$w(z)=x^2+y^2-2jxy \qquad (A.5.2)$$

$w(z)$的实部$\mathrm{Re}[w(z)]$是$u(x,y)=x^2-y^2$，而虚部$\mathrm{Im}[w(z)]$是$-2xy$。函数$w_1(z)=u_1(x,y)+jv_1(x,y)$和$w_2(z)=u_2(x,y)+jv_2(x,y)$只有在$u_1(x,y)=u_2(x,y)$和$v_1(x,y)=v_2(x,y)$时才相等。

复数的另一种有用的表示法将标明它在极坐标中的位置，如图A.5.1*b*所示。矢量的长度是

$$r=(x^2+y^2)^{1/2} \qquad (A.5.3)$$

相角θ是

$$\theta=\tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \qquad (A.5.4)$$

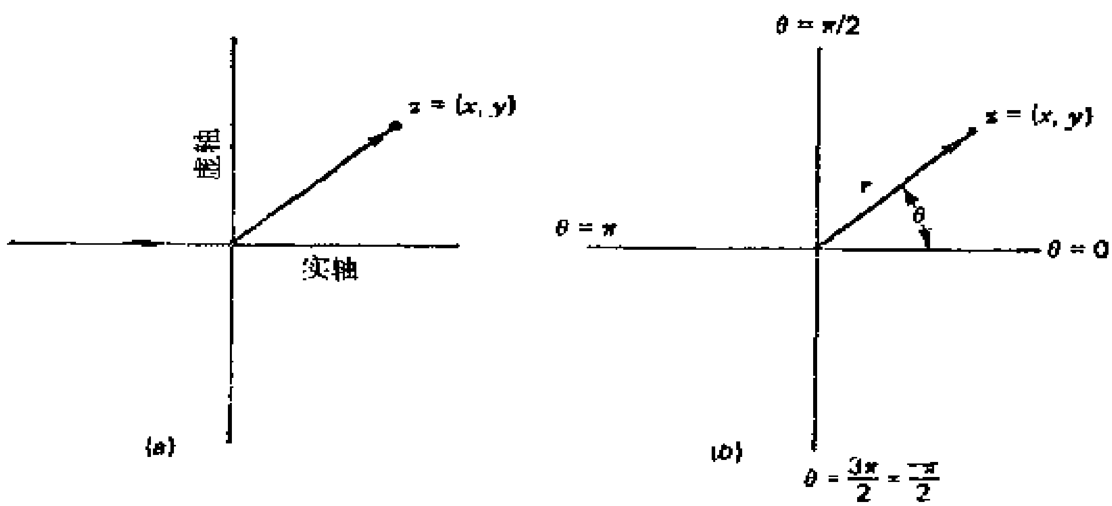


图 A.5.1 复数平面上的点。(*a*)笛卡儿体系。(*b*)极坐标体系

一个重要的函数可直接关联这种表示法。我们定义复数指数为

$$\exp(z)=e^x(\cos y+j\sin y) \qquad (A.5.5)$$

因此，

$$e^{z}=e^{x}e^{jy}$$ (A.5.6)

式中

$$\exp(jy)=\cos y+j\sin y$$ (A.5.7)

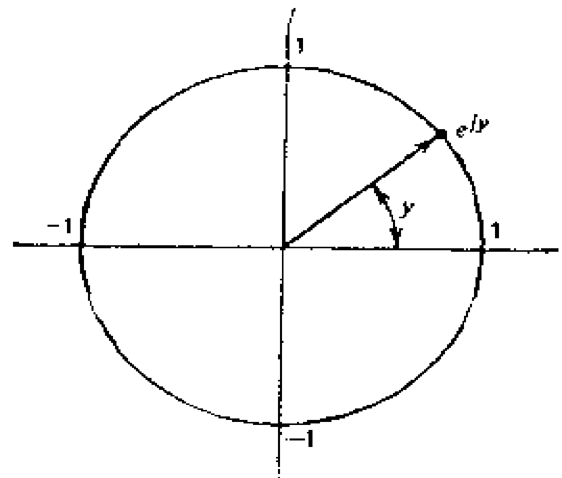


图 A.5.2 exp(jy)值的轨迹是一个半径为 1 的圆。矢量表示相角为 y 的一个值

应当注意e^{jy}的数值始终是 1，因此，如图 A.5.2 所示，函数的所有值都处在相对原点半径为 1 的圆上，y是矢量的相角。在科学中常常是把正弦项和余弦项通过类似于(A.5.7)式的函数的推导而得到的。

指数函数使我们能方便地用极坐标形式表示一个复数 z，也就是

$$z=x+jy=re^{j\theta}$$ (A.5.8)

在应用中极坐标表示法常常是较为有用的形式，可以用 r 和 θ 写出一个函数而不用 x 和 y。

最后，我们指出任意一个复变量函数 $w=u+jv$ 乘以共轭复数 $w^{*}=u-jv$便可转换成完全的实函数：

$$ww^{*}=u^{2}+v^{2}$$ (A.5.9)

这一特点在代数计算中是十分有用的，例如，从分数的分母中消掉虚数分量。

A.6 富里叶级数与富里叶变换

任意周期性的波形，如图 A.6.1 a 中的方波，都可以表示成正弦分量的叠加[12~15]，其中包括一个基频$f_0=1/T_0$，T_0为波形的周期，再加上f_0的一些谐波。即

$$y(t)=\frac{a_0}{2}+\sum_{n=1}^{\infty}\left[a_n\cos(2\pi nf_0t)+b_n\sin(2\pi nf_0t)\right]$$ (A.6.1)

或另一种形式

$$y(t) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(2\pi n f_0 t + \phi_n) \qquad (A.6.2)$$

式中A_n是频率为nf_0的分量的幅值，ϕ_n为其相角。A_0为直流电平。这种级数称为富里叶级数，而信号是各分量的富里叶合成。图A.6.1b表示了方波的几个分量，可以看出它们的加和如何开始接近于方波本身。

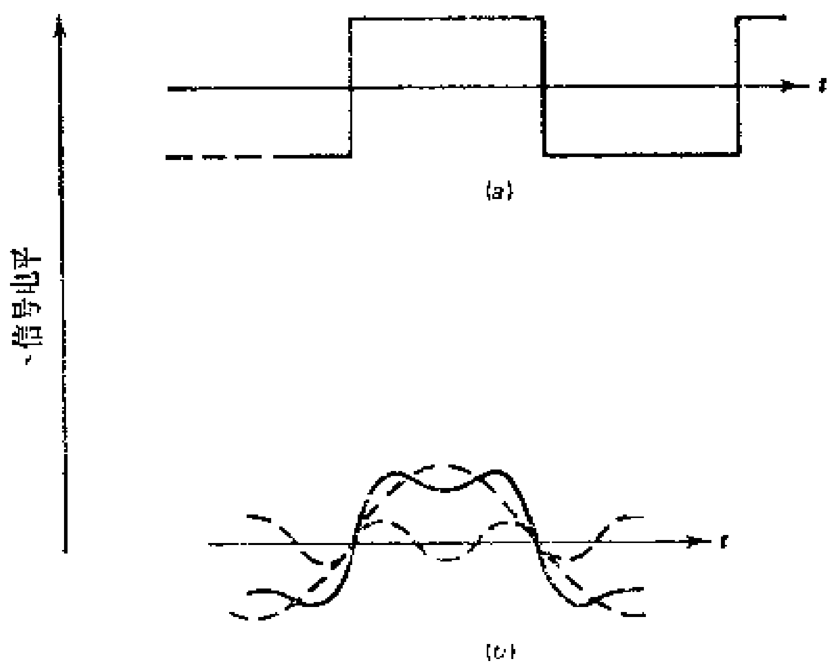


图 A.6.1 (a)方波。(b)方波的两个分量（虚线）$\cos(2\pi f_0 t)$和$-1/3\cos(6\pi f_0 t)$以及它们的加和（实线）

富里叶级数的存在使得有可能把一个信号或是用时间域中信号电平对时间来表示，或是在频率域中用一组正弦分量的幅值和相角来表示。有时，将一个时间域信号解析成其各分量或由其各分量合成时间域信号都是有用的。在9.8节中举出了这两种情况的很好的例证。这里我们关心的是域间变换的机理。

富里叶积分[12~15]是从时间域关系式$h(t)$产生一个频率域函数$H(f)$：

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-j2\pi f t} dt \qquad (A.6.3)$$

这种运算称为富里叶变换，$H(f)$是$h(t)$的富里叶变换。通过积分的逆变换：

$$h(t)=\int_{-\infty}^{\infty}H(f)e^{j2\pi ft}df \qquad (A.6.4)$$

若已知$H(f)$，便能得到时间域函数。

在我们有兴趣的许多应用中，我们必须处理以恒定速度数字化（采样）的波形。例如，我们可以将流过电解池的电流表示成相等时间间隔数据点的表。然后用一种实质上是基于积分（A.6.2）式的数值算法来得到频率域信息，也就是各幅值和相角的一个表。输入算法的是表示成n个点（通常为128，256，512，……）的波形的一个周期T_0。输出是包括直流电平，$1/T_0$，$1/2T_0$，……，$1/[(n/2)-1]T_0$组成的各$n/2$频率的幅值及相角所列的表。算法应以快速富里叶变换技术[14,15]为基础，可以用计算机软件也可以用外部硬件装置进行此项工作。

FFT算法也有逆变换，可提供上述各给定频率下$n/2$分量的幅值和相角，输出是组成一个周期的n个相等时间域间隔的点。

富里叶变换的许多性质，在信号处理中特别有用。噪声衰减或整平就是一个简单的例证。假定我们有一个信号，其信息是几个低频，但有着高频噪声。信号的变换得到将高频分量的幅度调成零从而改变了的频谱。逆变换则得到整平的时间域数据。其它运算是积分和微分，两个信号的相关或信号的自相关。其详细内容已超出我们的范围，在几篇专门的文献中完全包括了这些内容[13~17]。

A.7 参 考 文 献

1. R. V. Churchill, "Operational Mathematics," 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
2. G. Doetsch, "Laplace Transformation," Dover, New York, 1953.
3. H. Margenau and G. M. Murphy, "The Mathematics of Physics and Chemistry," 2nd ed., Van Nostrand, New York, 1956.
4. A. Erdelyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, and F. Tricomi, "Tables of Integral Transforms," McGraw-Hill, New York, 1954.
5. "Handbook of Chemistry and Physics," 43rd ed., Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1961

6. G. E. Roberts and H. Kaufman, "Table of Laplace Transforms," Saunders, Philadelphia, 1966.
7. T. S. Peterson, "Calculus," Harper, New York, 1960.
8. W. Kaplan, "Advanced Calculus," 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973.
9. F. S. Acton, "Numerical Methods That Work," Harper & Row, New York, 1970, Chap. 1.
10. M. Abramowitz and I. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions (AMS 55)," National Bureau of Standards, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1964.
11. R. V. Churchill, J. W. Brown, and R. F. Verhey, "Complex Variables and Applications," 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1976.
12. R. V. Churchill, "Fourier Series and Boundary Value Problems," McGraw-Hill, New York, 1941.
13. R. Bracewell, "The Fourier Transform and its Applications," McGraw-Hill, New York, 1965.
14. E. O. Brigham, "The Fast Fourier Transform," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1974.
15. P. R. Griffiths, Ed., "Transform Techniques in Chemistry," Plenum, New York, 1978.
16. G. Horlick and G. M. Hieftje in "Contemporary Topics in Analytical Chemistry," Vol. 3, D. M. Hercules, G. M. Heiftje, and L. R. Snyder, Eds., Plenum, New York, 1978, Chap. 4.
17. J. W. Hayes, D. E. Glover, D. E. Smith, and M. W. Overton, *Anal. Chem.*, 45, 277 (1973).

A.8 习　题

A.1 通过定义证明

$$L\{\sin at\} = a/(a^2+s^2)$$

A.2 推导（A.1.17）式。

A.3 用（A.1.14）式求L{sinat}。

A.4 利用卷积求$1/[s^{1/2}(s-1)]$。

A.5 对以下各种情况用拉氏变换方法解出Y。

(a) $Y''+Y'=t^2$且$Y(0)=5$，$Y'(0)=-1$。

(b) $Y=2\cos(t)-2\int_0^t Y(\tau)\sin(t-\tau)d\tau$。

(c) $Y'''-Y''-Y'+Y=\cos(t)$且$Y(0)=Y'(0)=0, Y''(0)=5$。

符号"$'$"表示对t微分。

A.6 一个恒定的电流i在$t=0$后施加到图A.8.1的网络上。在此之前$i=0$，$v=0$。求$t>0$时的$V(t)$。R，L和C的不同组合将得到明显不同的响应，

为什么？

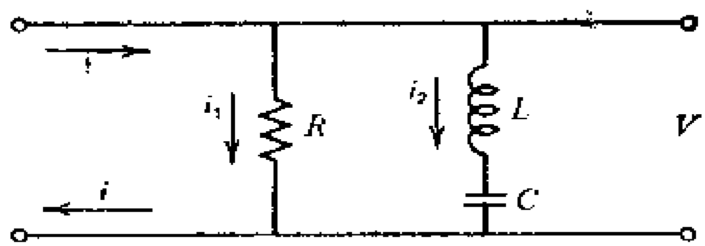


图 A.8.1

A.7 求出对于$ax=1$的$\exp(ax)$的台劳展开式。得出麦克劳林级数。在$ax=1$和$ax=0$附近$\exp(ax)$的近似式是什么？

A.8 推导（A.3.3）式。

附录B 电化学问题的数字模拟

我们已经知道电化学过程的速度是受反应物供给电极的速度及产物从电极移开的速度影响的。整个过程往往完全受这些物质传递和均相化学反应速度所支配。人们几乎总是可以写出描述物质转换和迁移的精确的微分方程式，但是用严格的方式解出它们常常是困难的，甚至是完全不可能的。

近年来，这些问题受到各种各样有限差分方法的冲击。在一种方法中，用数字计算机建立电化学体系的数值模型，并且从决定物质流动的微分方程导出的一组代数定律，使模型得以进一步发展。实际上，人们完成了实验的数字模拟就可以用它求出电流函数、浓度分布、电势暂态等等的数值表达式。

此处我们将概述数值模拟的基本特点，因为这种方法在包括复杂动力学历程、工作电极上的不均匀电流分布、光谱学-电化学相互影响等许多复杂电化学题目中是十分有用的。直接的模拟是用数值方法解偏微分方程，但是它在概念上比其它数值技术简单。此外，它常常有助于直观地理解电化学体系中的一些重要过程。有几篇评论概括了这一课题，这些比我们下面介绍的更详细，可向感兴趣的读者推荐它们[1-5]。

B.1 建立模型

B.1.1 离散模型

借助模拟就能解决我们解决不了的由连续函数所描述的电化学体系。我们的数学技能不能处理这种微积分。于是我们灵活地退回一步，用小的离散体积单元来看待电解质溶液。在任一单元之中，认为所有物质的浓度是均匀的，但是从一个单元到另一个单元它们

是在变化的。通常，我们希望研究的是向面积为 A 的平板电极做线性扩散的电化学实验。如果能避免边缘扩散，那么，甚至在实际体系中与电极平行的任一平面上任何物质的浓度都是恒定的。浓度只能是在表面的垂直方向上改变。

因此，我们构思一个模型，它是从界面外延的一串体积单元，如图B.1.1所示。通常想象电极表面处于第一个盒子的中心，并认为每个盒子 j 表征着距界面距离为 $x=(j-1)\Delta x$ 的溶液。如果存在物质A，B，……，它们的浓度是 $C_A(j)$，$C_B(j)$，……。这样我们就建立了一个其性质近似于连续体系性质的浓度阵列组成的溶液的离散模型。由于 Δx 的大小可以选择，所以它被称为模型变量。我们选的 Δx 越小，在阵列中就需要越多的单元，则模型就更为精确。

还可见到，如果在任意溶液中 x_1 点的 C_A 与邻近点 x_2 的不同，则扩散使它们趋于相等。此外，也可能发生象 $A+B\rightarrow C$ 那样的均相反应。因此，阵列 $[C_A(j)]$，$[C_B(j)]$，……可以表示的只是有限时间的化学体系。浓度彼此相互作用使其本身转换成另外的阵列的一些扩散和反应的定律，我们可以认为只在短暂的时间内适用于体系。

由于我们不能以连续的方式用数字表示时间，故必须分割成小段，令它们的一段为时间间隔 Δt。为了模拟体系的演变，我们把反应定律和物质传递定律整理成代数关系，它们将描述一个时间间隔 Δt 中这些过程将发生的变化。首先我们把这些关系式用于一组表征体系初始条件的开始的浓度阵列。此初次应用把阵列转换成不同的

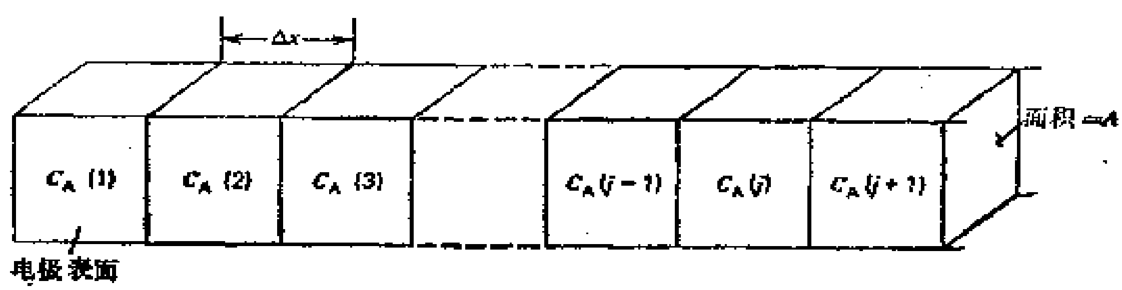


图 B.1.1 电极附近溶液的离散模型

一组阵列，这可以看作是在时间Δt体系的图象。在新的阵列上再一次应用这些定律，得到$t=2\Delta t$的图象，如此等等。因此，转换定律的第k次迭代，得到$t=k\Delta t$时的模型。通过此模型接近连续体系的时间演变，以及随着第二个模型变量Δt减小，其偏差变小。

B.1.2 扩　散

阵列单元间最普遍的相互作用由菲克扩散定律确定(见4.3节)。第一定律是

$$J(x,t)=-D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \tag{B.1.1}$$

而从导数的定义，（B.1.1）式可重新写成：

$$J(x,t)=\lim_{\Delta x\to 0}-D\frac{[C(x+\Delta x,t)-C(x,t)]}{\Delta x} \tag{B.1.2}$$

有限差分方法的实质是主张在一个实际离散模型中（有限差分）Δx可以足够小，以致可以认为

$$J(x,t)=-D\frac{[C(x+\Delta x,t)-C(x,t)]}{\Delta x} \tag{B.1.3}$$

或

$$J(x,t)=-\frac{D}{\Delta x}[C(x+\Delta x/2,t)-C(x-\Delta x/2,t)] \tag{B.1.4}$$

现在讨论第二定律：

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}=\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{B.1.5}$$

用有限差分形式，它是

$$-\frac{C(x,t+\Delta t)-C(x,t)}{\Delta t}=\frac{J(x+\Delta x/2,t)-J(x-\Delta x/2,t)}{\Delta x} \tag{B.1.6}$$

用（B.1.4）式代替流量，得到

$$C(x,t+\Delta t)=C(x,t)+\frac{D\Delta t}{\Delta x^2}[C(x+\Delta x,t)-2C(x,t)+C(x-\Delta x,t)] \tag{B.1.7}$$

如果引用方程式B.1.7反回到图B.1.1的模型，很容易看出，我们能用此式从该盒子及其直接相邻盒子在时间t的浓度来计算出此盒子在$t+\Delta t$时的浓度。引入模拟的术语，（B.1.7）式的意义是对于任意盒子j，迭代$k+1$次的最终浓度是由$j-1$，j和$j+1$各盒中迭代k次的浓度计算的。因此，

$$C(j,k+1)=C(j,k)+\frac{D\Delta t}{\Delta x^2}[C(j+1,k)-2C(j,k)+C(j-1,k)] \tag{B.1.8}$$

方程式B.1.8是说明扩散对第一盒子外的任一盒中任意物质作用的普遍规律。此处，电极边界条件将是我们下面讨论的特殊的情况。

讨论一下怎样能模拟一个阶跃实验，而使上面的想法得到巩固。图B.1.2表示最初的步骤。开始溶液是均匀的，因此每一个盒子的浓度都是$C_A(j,0)=C_A^*$。如果B最初并不存在，那么$C_B(j,0)=0$。假设阶跃幅值足够大，以致A的表面浓度为0。此后在第一次迭代中，第一个盒子中所有的A都转化为B。由于当$k=0$时浓度是均匀的，所以不发生扩散。因此$C_A(1,1)=0$和$C_B(1,1)=C_A^*$，但是当$j>1$时，$C_A(j,1)=C_A^*$，$C_B(j,1)=0$。在第二迭代中，扩散将改变第二个盒子的浓度，并且将有A和B二者的流量越过盒子1和2间的边界。为了维持界面条件$C_A(1,k)=0$（$k>0$），A的流量必须转换成B。很明显，这就得到了第二迭代的电流。继续此过程将产生浓度分布和电流对时间的函数。

B.1.3　无因次参数

必须指出，如果想要得到几个起始浓度C_A^*下的结果，应当需要相等的模拟数。让我们还是讨论一下C_A^*除以（B.1.8）式的结果。如果$f(j,k)=C(j,k)/C_A^*$，那么

$$f(j,k+1)=f(j,k)+\mathbf{D}_M[f(j+1,k)-2f(j,k)+f(j-1,k)] \quad (B.1.9)$$

常数$\mathbf{D}_M=D\Delta t/\Delta x^2$称为模拟扩散系数，将在下面详细叙述。$f$称为部分浓度，是无因次参数的例子。

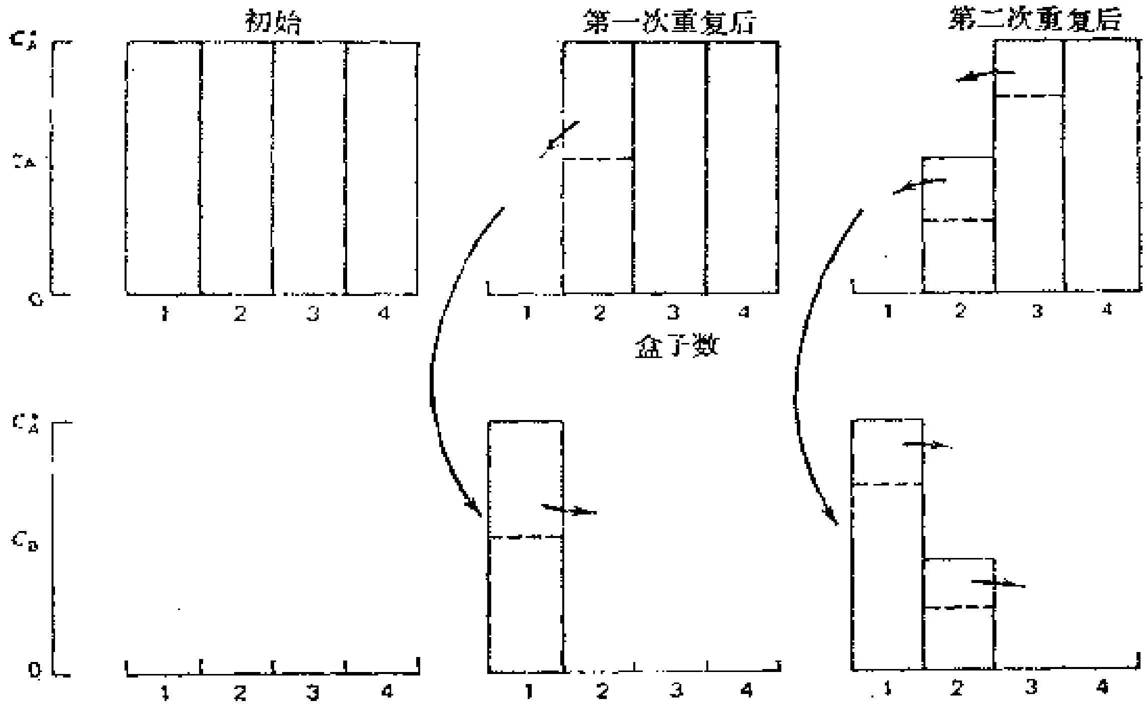


图 B.1.2　发生电极反应A＋ne→B的体系中浓度分布的发展。箭头表示物质流

现在假设我们模拟的仍是阶跃实验，但是用f_A和f_B来代替浓度。方程式B.1.9表示扩散使这些参数改变的情况，边界条件很简单，就是$f_A(1,k)=0(k>0)$。最初，所有各处$f_A=1$及$f_B=0$。可简单地实现模拟并得到部分浓度分布的时间演变情况。使用无因次参数的不同点在于由单次模拟得到的这些分布描述了对于每一个可能的C_A^*值实验的特征。为了得到特定初始浓度的有因次分布，仅仅需要用f乘以C_A^*即可。

以无因次参数简洁地叙述理论结果为例，讨论一下速度常数为k的均相反应A→B。在任一时间t，A的浓度的解是$C_A=C_A^*\exp(-kt)$，C_A^*是$t=0$时的浓度。由于真实变量是C_A和t，所以，一看

就会想起，当不同C_A^*和k值时，C_A相对t作图的结果的图解显示。它包括$m \times n$曲线族，m是C_A^*值的个数，n是每一个C_A^*下的k值的个数（见图B.1.3）。如果认为kt组合是无因次参数，且在k和t影响的课题中，此组元是永远可全部算出的，那么就可以做C_A相对于kt的图，并且与前面不同C_A^*值下m条曲线所表示的信息相同，如图B.1.3 b所示。倘若进一步认为C_A/C_A^*也是有用的无因次参数，那么方程式可以写成$f_A = \exp(-a)$，式中$f_A = C_A/C_A^*$，$a = kt$。因此，f_A相对a的图表明在体系基本形状函数的单一曲线（图B 1.3 c）中全部所希望的信息。它是工作曲线的一个例子。

以无因次参数解微分方程通常得到之解可表征特定实验情况下的全族特性。这是很有价值的，特别是在数值解的情况下，因此无因次变量的应用已经变得非常普遍了。

这些参数的易模糊方面是它们趋于对一个以上的可观测的效应综合起来。这样我们就难于从思想上将单个可观测效应逐个分开。例如图B.1.3 c的横坐标涉及k或t的变化，或者两个一起的变化。从一个给定的实验来考虑工作曲线是较容易理解的，因为这样总是把某些变量维持恒定。

通过观察A随时间的连续衰减，我们可以研究反应A→B。一个给定的实验应有恒定的C_A^*和k值；因此，工作曲线可以认为是浓度C_A对时间t的标度衰减函数。我们甚至可以称f为无因次浓度，a为无因次时间。

另一方面，我们可以通过测量有一固定已知值的单一时间t的C_A来研究A→B。在这样的实验过程中，图B.1.3 c中的工作曲线应看作是在采样时间t剩余A的浓度（相对初始浓度）对标度速度常数k所作的图。为此目的，a可以称为无因次速度常数。因此，我们对工作曲线的解释取决于进行的特定实验。

用组成体系的某一特征的组合变量除以所研究的变量，总是可以得到无因次参数的。例如，部分浓度描述相对特征浓度C_A^*的浓度。认为$1/k$是A的平均寿命，就可以从这一方式来理解参数a（见习题3.6）。因此，a是观测时间对A物质寿命的比值。用这种方式

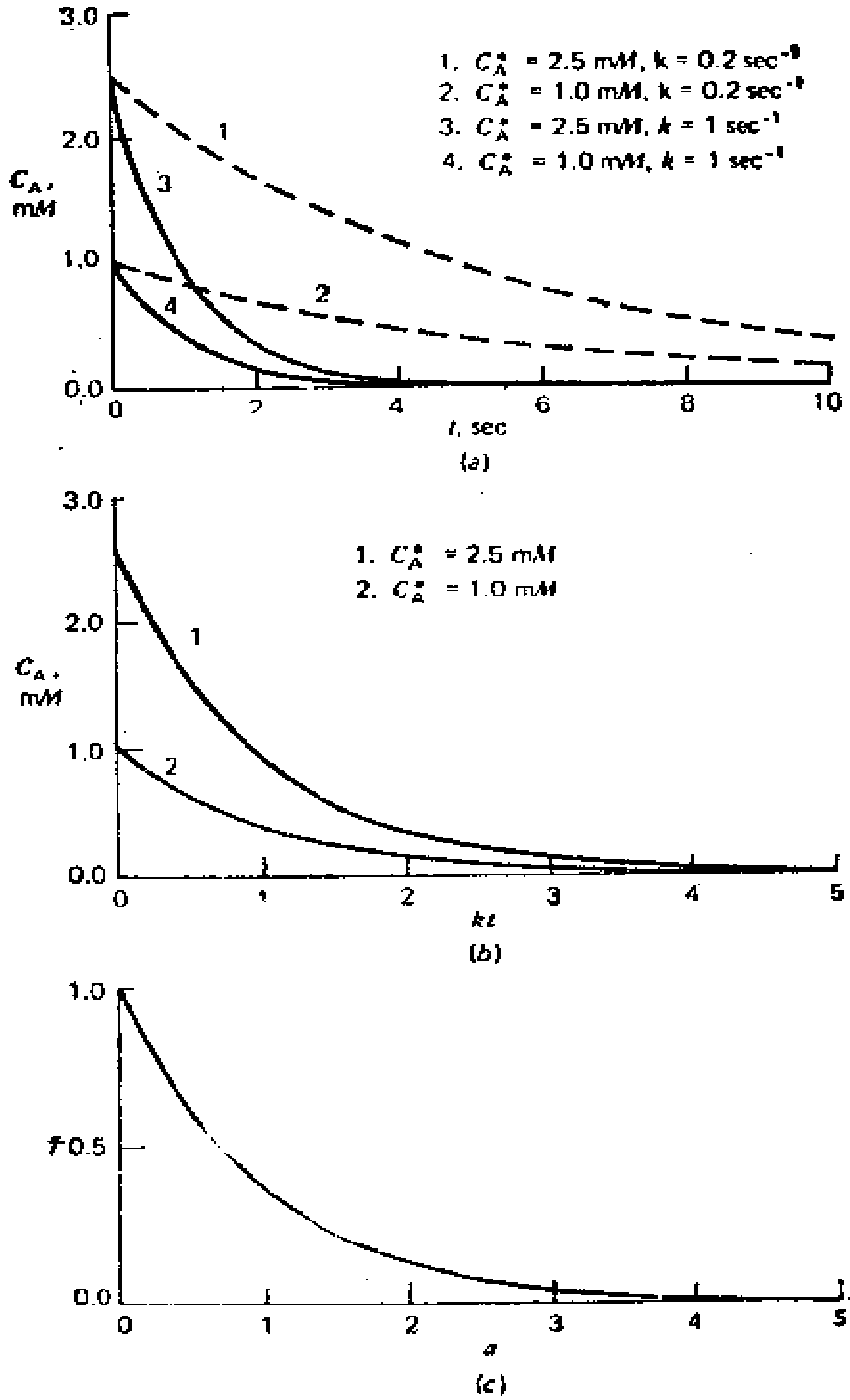


图 B.1.3 描述指数衰减的曲线

来理解，a不仅是一个数值，而是设计和解释实验的指南。这种表示可观测值和特征值之间关系的能力是无因次参数的一个非常有用方面，实践中它是有助于人们直观认识的十分有效的办法。

B.1.4 时　间

模拟中测量的时间t是$k\Delta t$，k是迭代次数。Δt是我们所选择的一个模拟变量，在选择其数值时，我们共同的说法是，某一已知特征时间t_k（可以是阶跃宽度，扫描时间或某个类似的特征实验持续时间）在我们的模拟中将被分解成l次迭代。因此，

$$\Delta t = t_k / l \tag{B.1.10}$$

无论l或Δt都可以任意地选择作为模型变量，不过通常用l更为方便。因此，我们可以把t_k任意地分成100，1000，或10000次迭代，完成一个持续时间为t_k的阶跃实验模拟。所有这样的模拟在它们接近实际的单独能力上将产生同等的结果，但是l值越大，模拟的质量越高。然而，l越大，需要的计算也越多，故选择一个折中数值。典型的l是100到1000次迭代/t_k。

还应注意在无因次项中时间很容易算出，它可表示成t/t_k的比值。于是，

$$\frac{t}{t_k} = \frac{k}{l} \tag{B.1.11}$$

B.1.5 距　离

盒子j的中心与电极表面的距离是$(j-1)\Delta x$，并且我们早已指出过，Δx也是我们所选的。然而，它的最小值是有限度的。因为模型扩散系数D_M不能超过0.5，否则有限差分计算将不稳定。对于这方面很自然的原因是Δx与Δt不独立。在我们的扩散处理中，隐含假设了在Δt的时间内，物质仅仅可以在相邻盒之间扩散。如果我们试图对一给定的Δt设置一个很小的Δx，该假设就变得不适当了，就使模型脱离实际。

还应指出，给定了Δt，则D_M是与Δx等效的模型变量。不指定

Δx而指定无因次$\mathbf{D}_M$通常更为方便。这样，

$$\Delta x=\left(\frac{D\Delta t}{\mathbf{D}_M}\right)^{1/2} \tag{B.1.12}$$

我们选择的$\mathbf{D}_M$越大，Δx就越小，模型便越好；因此，$\mathbf{D}_M$通常取成高的常数值，例如0.45。代入Δt，得到

$$\Delta x=\left(\frac{Dt_k}{\mathbf{D}_M\mathbf{l}}\right)^{1/2} \tag{B.1.13}$$

不言而喻，无论怎样的模型，$\mathbf{l}$都真正地决定着时间和空间分辨率。

盒子 j 的中心与电极的距离现在可以写成

$$x(j)=(j-1)\left(\frac{Dt_k}{\mathbf{D}_M\mathbf{l}}\right)^{1/2} \tag{B.1.14}$$

通过将实际体系变量放置在左边和把模型变量放置在右边，从而得到方便的无因次距离：

$$\chi(j)=\frac{x(j)}{(Dt_k)^{1/2}}=\frac{j-1}{(\mathbf{D}_M\mathbf{l})^{1/2}} \tag{B.1.15}$$

表达式$(j-1)/(\mathbf{D}_M\mathbf{l})^{1/2}$能使我们从模拟参数很容易地计算$\chi(j)$，而表达式$x(j)/(Dt_k)^{1/2}$使得我们把盒子 j 的性质与距一实际电极的真实距离为 x 的实验溶液段的性质关联起来。应当注意，$\chi(j)$是距离对特征时间t_k时的扩散长度$(Dt_k)^{1/2}$的比值。

回顾我们上面讨论的阶跃模拟，可以看到，用于计算最有效的方法是给出不同的t/t_k值下，作为f_A和f_B相对于χ的函数的浓度分布。这些曲线应完全表征着满足一些初始条件和边界条件的每种可能的电化学实验。给定了C_A^*，t_k和D的特定值，可将曲线简单地转换成不同 t 值的C_A和C_B相对于 x 的函数。

B.1.6 电　　流

通常，存在一个电活性物质越过盒子 1 和 2 之间边界的流量。对于物质A迭代$k+1$次，其流量为

$$-J_A^{1,2}(k+1)=DC_A^*\frac{[f_A(2,k)-f_A(1,k)]}{\Delta x} \tag{B.1.16}$$

当其它过程不存在时，这个流量将影响盒1中的浓度变化。然而，在每一个实验中，有一个指明电极表面状况的边界条件，并且必须保持此条件。讨论一下我们上面提到过的例子，其中在所有 $k=0$ 时，$f_A(1,k)=0$。由于A的表面浓度为零，A的流量将始终越过盒子1和2之间的边界流向电极。维持这个表面条件，则要求消除此流量，然而消除的唯一方法是通过电化学把它转换成B。于是，对于第k+1次迭代，电流定义成$f_A^{1/2}(k+1)$。我们可以写成

$$i(k+1)=\frac{nFADC_A^*f_A(2,k)}{\Delta x} \tag{B.1.17}$$

代入Δx得到

$$i(k+1)=\frac{nFAD^{1/2}C_A^*f_A(2,k)(\mathbf{D_M l})^{1/2}}{t_k^{1/2}} \tag{B.1.18}$$

我们可以通过下述标准方法得到无因次电流Z(k)：重新整理（B.1.18）式，使实验变量位于左边，模型变量位于右边：

$$\mathrm{Z}(k+1)=\frac{i(k+1)t_k^{1/2}}{nFAD^{1/2}C_A^*}=(\mathbf{D_M l})^{1/2}f_A(2,k) \tag{B.1.19}$$

Z的这种定义把实际的电流与时间t_k下预期的柯泰尔电流联系起来了（见习题B.1）。

第一次迭代电流的计算有所不同，因为没有流量。但是电流要流过，因为此时要从盒子1中消除A以第一次建立表面条件。在Δt时间间隔内电解的摩尔数是ΔxAC_A^*；因此电流是

$$i(1)=\frac{nFAC_A^*\Delta x}{\Delta t}=\frac{nFAC_A^*D^{1/2}\mathbf{l}^{1/2}}{t_k^{1/2}\mathbf{D_M}^{1/2}} \tag{B.1.20}$$

于是，

$$\mathrm{Z}(1)=(\mathbf{l}/\mathbf{D_M})^{1/2} \tag{B.1.21}$$

我们指定的Z(k)应当是在什么时间呢？由于我们的电流计算实际上是一次迭代过程中通过的全部电量被迭代的持续时间除，看来指定迭代的中间点的电流比起指定迭代末端大概更为恰当。因此我们说在$t/t_k=(k-0.5)/\mathbf{l}$时流过无因次电流Z(k)。

B.1.7 扩散层的厚度

在做这些计算时，我们必须知道，模拟中需要多少盒子。靠经验的估计提供了可靠的回答：在时间 t 进行的任何实验，都将使溶液在不大于$6(Dt)^{1/2}$ 左右的距离内偏离本体的特征。因此，

$$j_{max}-1\cong j_{max}\cong\frac{6(Dt)^{1/2}}{\Delta x}\qquad(B.1.22)$$

以及

$$j_{max}\cong 6(\mathbf{D}_M k)^{1/2}\qquad(B.1.23)$$

由于$\mathbf{D}_M\leq 0.5$，当迭代k次时，任何大于$4.2k^{1/2}$的盒子决不需要计算。

B.1.8 扩散系数

应当注意，参数$\mathbf{D}_M$存在于每一种物质的扩散表达式中。每个$\mathbf{D}_M$包括相应物质的扩散系数，但是由于Δx和Δt是常数，并且由于$D_A\neq D_B\neq D_C\cdots\cdots$，所以$\mathbf{D}_M$不能完全相等。我们把它们写为$\mathbf{D}_{M,A}$，$\mathbf{D}_{M,B}$，……。这显然使模型复杂化，因此我们常常假设所有的扩散系数都相等。这样，一个单一的$\mathbf{D}_M$值就足够了。

当这个手阶不满意时，必须通过对每种物质用不同的$\mathbf{D}_M$值来明确地考虑D值的差别。我们已经看到，这些参数之一与模型变量相等效，因此它可以任意选择。其它的则通过以下事实确定：

$$\mathbf{D}_{M,i}/\mathbf{D}_{M,A}=D_i/D_A\qquad(B.1.24)$$

该办法保证模型的扩散行为跟真实体系一样。

B.2 范　　例

图B.2.1是一个实际模拟的FORTRAN程序表。所处理的问题是5.2.1节已有解析解的柯泰尔实验。电反应物最初是均匀分布的，当 $t=0$时施加一个电势阶跃，通过法拉第转化A为物质B，迫使A的表面浓度为零。

模拟是从建立表示每一个盒子中A和B的部分浓度的阵列开

始。对每种物质来说，都有"旧的"和"新的"阵列，它们由下面要讨论的规则所关联。此外，电流-时间曲线阵列已阐明过，且模型变量 l、$D_{M,A}$以及$D_{M,B}$是固定的。由于 l 仅仅是100，该模拟的分辨率相当低。最多只要42个盒子就可表示扩散层。设置初始值浓度阵列要反映出A的均匀初始浓度，并且不存在B。

在开始第一次迭代时，由旧的浓度阵列依照扩散定律计算新的阵列。边界条件要求第一个盒子中物质A为零；因此FANEW(1)此时仍为零，而FBNEW(1)要增加一个反映法拉第转化相等的量。电流$Z(k)$通过转化了的A量计算。这些运算确定了迭代中的化学活性。

如果$k\neq50$，重新设置新的阵列以代替旧的阵列，准备下一次迭代，然后增加k，并且仍应用此化学过程。当$k=50$时，打印出浓度分布。距离参数$X(j)$与每一个盒子中的部分浓度一起计算和打印。

当$k=l$时，程序存在迭代环并打印电流-时间曲线。参数T是与给定$Z(k)$相关的t/t_k值，ZCOTT是由柯泰尔方程式（5.2.11）计算的无因次电流。它是此题目的精确解，把（5.2.11）重新整理很容易表明

$$Z_{\text{Cott}}=\left[\pi^{1/2}\left(\frac{t}{t_k}\right)^{1/2}\right]^{-1} \qquad \text{(B.2.1)}$$

比值$\mathbf{R}=Z/Z_{\text{Cott}}$是评价模拟的比较量。

图B.2.2把该比值表示为整个模拟时间的函数。点上的数字是相应的k值。理想的情况$\mathbf{R}$总是正好为1。图B.2.2表明，在最初几次迭代中出现大的误差，是由于在这一阶段模型的粗略性质引起，这是理所当然的。然而，从第十次迭代起，误差仅仅是百分之几，并且缓慢地下降。当$t/t_k=0.995$时，误差只有0.2%。更大的 l 值可以得到更好的结果。

图B.2.3提供了$t/t_k=0.5$的浓度分布。点是通过模拟得到的，曲线是由方程式5.2.13得出的解析结果和它的补数。很明显，一致性相当好。

```
C     SET UP ARRAYS AND MODEL VARIABLES
      DIMENSION FAOLD(100),FANEW(100),FBOLD(100),FBNEW(100),Z(100)
      L=100
      DMA=0.45
      DMB=DMA
C     INITIAL CONDITIONS
      DO 10 J=1,100
      FAOLD(J)=1
      FANEW(J)=1
      FBOLD(J)=0
      FBNEW(J)=0
   10 CONTINUE
      K=0
C     START OF ITERATION LOOP
 1000 K=K+1
C     DIFFUSION BEYOND THE FIRST BOX
      JMAX=4.2*SQRT(FLOAT(K))
      DO 20 J=2,JMAX
      FANEW(J)=FAOLD(J)+DMA*(FAOLD(J-1)-2*FAOLD(J)+FAOLD(J+1))
      FBNEW(J)=FBOLD(J)+DMB*(FBOLD(J-1)-2*FBOLD(J)+FBOLD(J+1))
   20 CONTINUE
C     DIFFUSION INTO THE FIRST BOX
      FANEW(1)=FAOLD(1)+DMA*(FAOLD(2)-FAOLD(1))
      FBNEW(1)=FBOLD(1)+DMB*(FBOLD(2)-FBOLD(1))
C     FARADAIC CONVERSION AND CURRENT FLOW
      Z(K)=SQRT(L/DMA)*FANEW(1)
      FBNEW(1)+FBNEW(1)+FANEW(1)
      FANEW(1)=0
C     TYPE OUT CONCENTRATION ARRAYS FOR K=50
      IF (K,NE,50) GO TO 100
      TYPE
      TYPE
      DO 30 J=1,JMAX
      X=(J-1)/SQRT(DMA*L)
      TYPE X,FANEW(J), FBNEW(J)
   30 CONTINUE
      TYPE
      TYPE
C     SET UP OLD ARRAYS FOR NEXT ITERATION
  100 DO 40 J=1,JMAX
      FAOLD(J)=FANEW(J)
      FBOLD(J)=FBNEW(J)
   40 CONTINUE
C     RETURN FOR NEXT ITERATION IF K>L
      IF (K,LT,L) GO TO 1000
C     TYPE OUT CURRENT--TIME CURVE
      TYPE
      TYPE
      DO 50 K=1,L
      T=(K-0.5)/L
      ZCOTT=1/SQRT(3.141592*T)
      R=Z(K)/ZCOTT
      TYPE T,Z(K),ZCOTT,R
   50 CONTINUE
      END
```

图 B.2.1

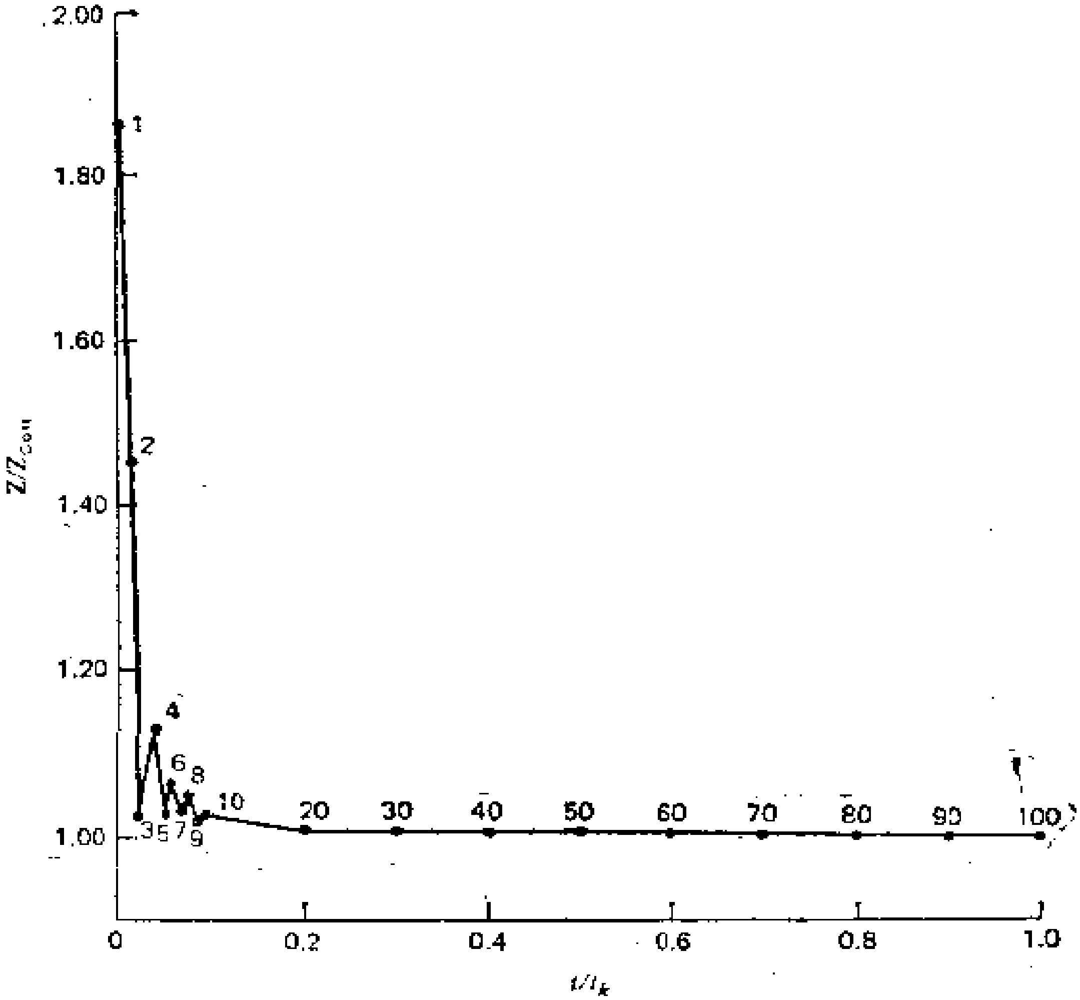


图 B.2.2 模拟的结果。l=100及D_M=0.45。模拟电流参数Z除以解析解。点上的数字是迭代次数

应当注意，每一盒子中A和B的部分浓度之和为1。当$\mathbf{D}_{M,A}=\mathbf{D}_{M,B}$时，此规律总是适用的（见方程式5.4.28）；并且它有助于判断导致物料减少或增多的程序错误。数字模拟的问题之一是鉴别此错误很困难，因此使用每一种可能的保护措施就十分重要。

B.3 加入均相动力学

如果我们关心的只是均相动力学的扩散过程，模拟的用处就不那么大。在电化学过程与一个或更多的均相化学反应耦联的情况下，它的用处最大。此时描述体系的微分方程式很容易成为求解析

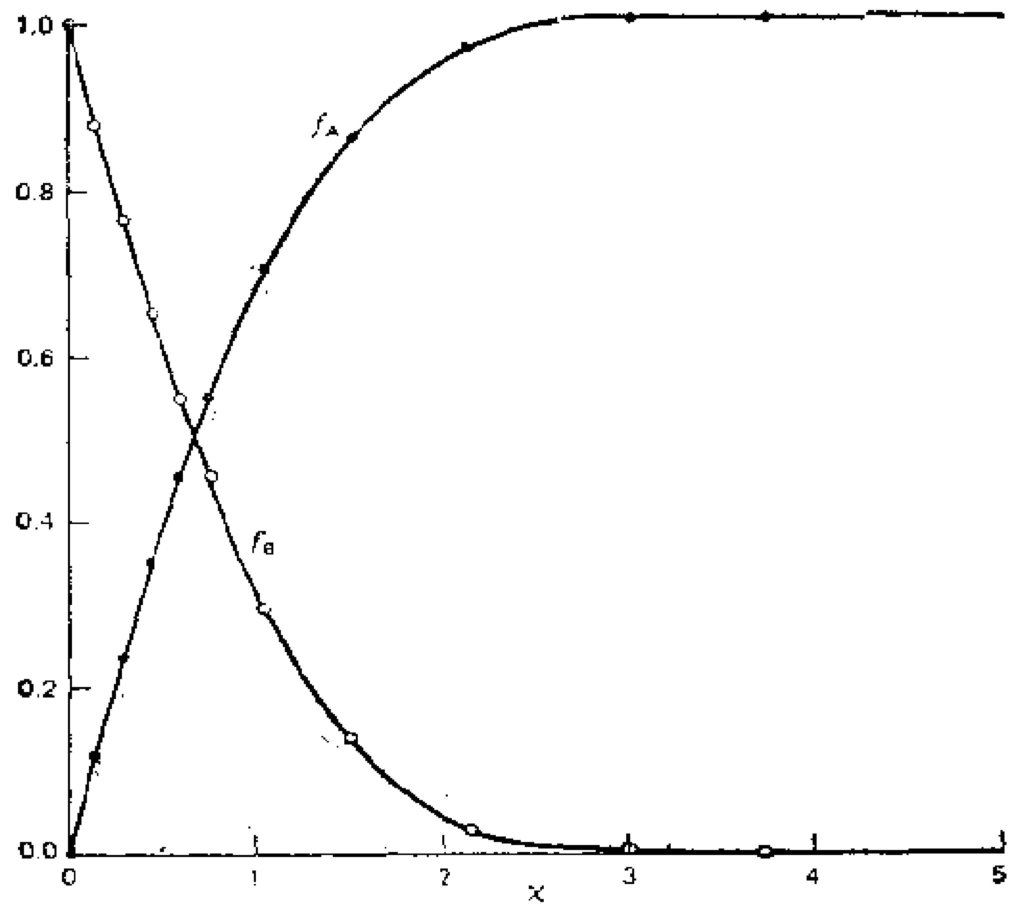


图 B.2.3 由图B.2.1模拟程序得到的浓度分布。I＝100，$D_M＝0.45$，$t/t_K＝0.5$。点是模拟的结果，曲线是由解析得出的

解的难题。

B.3.1 单分子反应

讨论一下服从单分子转化的电极反应体系：

$$A + e \rightarrow B \text{（在电极上）} \tag{B.3.1}$$

$$B \xrightarrow{k_1} C \text{（在溶液中）} \tag{B.3.2}$$

描述B和C的微分方程式，必须既考虑扩散又考虑反应（见第十一章）。例如，

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_B(x,t) \tag{B.3.3}$$

右边第一项正好是菲克第二定律，而且我们已看到，它的有限差分表达式是由（B.1.6）式给出的。因此，我们可以仿照（B.3.3）式立即写出有限差分式：

$$C_B(x,\ t+\Delta t)=C_B(x,\ t)+\mathbf{D}_{M,B}[C_B(x+\Delta x,\ t)-2C_B(x,\ t)+C_B(x-\Delta x,\ t)]-k_1\Delta t\cdot C_B(x,\ t) \tag{B.3.4}$$

除以C_A^*并引入模拟的表示法，我们得到

$$f_B(j,\ k+1)=f_B(j,\ k)+\mathbf{D}_{M,B}[f_B(j+1,\ k)-2f_B(j,\ k)+f_B(j-1,\ k)]-\frac{k_1 t_k}{\mathbf{l}}f_B(j,\ k) \tag{B.3.5}$$

方程式B.3.5能一次算出$k+1$次迭代过程中，扩散和动力学对B阵列的作用。

实际上，通常并不是同时计算扩散和动力学的表达式，而一般是首先计算扩散的效应而不考虑反应，然后再让反应去改变刚才由扩散方程式得到的浓度阵列。我们可以图示该运算过程如下：

$$[f_B(j,\ k-1)]\ \xrightarrow{\text{扩散}}\ [f'_B(j,\ k)]\ \xrightarrow{\text{动力学}}\ [f_B(j,\ k)]\ \rightarrow$$

$$|\longleftarrow\ K\text{次迭代}\ \longrightarrow|$$

因此，

$$f'_B(j,\ k)=f_B(j,\ k-1)+\mathbf{D}_{M,B}[f_B(j+1,\ k-1)-2f_B(j,\ k-1)+f_B(j-1,\ k-1)] \tag{B.3.6}$$

以及

$$f_B(j,\ k)=f'_B(j,\ k)-\frac{k_1 t_k}{\mathbf{l}}f'_B(j,\ k) \tag{B.3.7}$$

这种逐级计算的方法当然是不严格的，而（B.3.5）式也不严格。但是如果模型足够精细，也就是倘若$\mathbf{l}$足够大，那么每种方法都将得到好的结果。逐次计算有两个优点：

1．由于动力学效应在计算机程序中是独立于扩散而出现的，因此很容易改变程序以考虑不同的机理细节。

2．如果动力学效应相当重要，那么方程式B.3.5容易得到负的$f_B(j,\ k+1)$值。有时很难预示这种行为，并且就是在此情况中

也难以分配可利用的物质。在逐步法中物质分配较为简单，因为反应物的完全破坏只能发生在动力学步骤中。

方程式B.3.7表明无因次动力学参数是k_1t_k。因为对于任一具体的模拟，它必须是一给定的数值，所以只要t_k和k_1的乘积等于预定常数，该模拟的结果对于所有那些实验就都有效。按照B.1.3节的论证，我们看到，这一无因次参数是特征时间t_k对B的寿命（$1/k_1$）的比值。通常，如果k_1t_k远小于1，在实验中B的单分子衰减效应几乎觉察不到，当k_1t_k远大于1时，它们将完全会表现出来。有限差分方法是建立在真实导数的近似值上，因此可以预期仅仅在k_1t_k/l不太大时，（B.3.7）式才给出动力学效应的精确计算。否则，单位分辨时间的衰减度就过分了。因此，最有效的模拟范围的上限是$k_1t_k \sim 1/10$。当动力学干扰对实验不再有重要影响时，就是达到了下限。

B.3.2 双分子反应

现在讨论一个由双分子复杂化的电极过程：

$$A + e \rightarrow B \text{（在电极上）} \qquad (B.3.8)$$

$$B + B \xrightarrow{k_2} C \text{（在溶液中）} \qquad (B.3.9)$$

对于B，应有

$$\frac{\partial C_B(x, t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(x, t)}{\partial x^2} - k_2 C_B(x, t)^2 \qquad (B.3.10)$$

将此式变换成完全和上述一样的模拟的表示法，我们得到与（B.3.5）式类似的式子：

$$f_B(j, k+1) = f_B(j, k) + \mathbf{D}_{M,B}[f_B(j+1, k) - 2f_B(j, k) + f(j-1, k)] - \frac{k_2 t_k C_A^*}{l} f_B(j, k)^2 \qquad (B.3.11)$$

再按顺序处理扩散和均相反应是有效的，所以我们把（B.3.11）式分成两部分。扩散效应由（B.3.6）式表示，而由于反应造成的

浓度的变化由下式给出：

$$f_B(j,k)=f'_B(j,k)-\frac{k_2t_kC_A^*}{1}f'_B(j,k)^2 \tag{B.3.12}$$

很明显，与二级反应有关的无因次参数是$k_2t_kC_A^*$。对于给定的模拟，它的值必须要固定，并且必须进行几次连续的模拟，以便显示$k_2t_kC_A^*$变化的影响。与上面的理由相同，$k_2t_kC_A^*$最有效的模拟范围是间隔小于1/10。

B.4 各种技术的边界条件

到此为止，我们讨论的只是阶跃到电反应物以物质传递极限速度达到电极时的电势。在此情况下，我们用一个特别简单的边界条件：$C_A(0,t)=f_A(1,k)=0$。在图B.2.1的例子中，该边界条件放在冠有“法拉第转化和电流流过”部分中。其它的情况要求另外的条件，这里我们将对其中的一些加以概述。

B.4.1 可逆体系中的电势阶跃

假设电极反应

$$A+ne\rightleftharpoons B \tag{B.4.1}$$

是可逆的，因此方程式：

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_A(0,t)}{C_B(0,t)} \tag{B.4.2}$$

始终适用。依据分浓度

$$E=E^{0'}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)} \tag{B.4.3}$$

就可以重新整理给出无因次电势参数：

$$\mathbf{E}_{\text{norm}}=\frac{(E-E^{0'})nF}{RT}=\ln\frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)} \tag{B.4.4}$$

或

$$\frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)}=\exp(\mathbf{E}_{norm}) \quad (B.4.5)$$

例如，为了模拟这样一个实验最初体系是A的均匀溶液，使电势阶跃到E，以建立上面刚刚叙述的初始条件；于是$f_A(1,k)$和$f_B(1,k)$的比值应维持在由（B.4.5）式决定的值，它是由与阶跃电势E相当的$\mathbf{E}_{norm}$值所致。因此，$\mathbf{E}_{norm}$值是模拟变量，并且必须对每一个所要求的E值做分别的模拟。应当指出，标化电势$\mathbf{E}_{norm}$简单地是以kT为单位作为E和$E^{0'}$间能量差的表示的电势E的值。

维持条件（B.4.5）式，通常将引起通过盒子1和2之间边界的扩散流量。该流量改变了模拟中扩散步骤之后的$f_A(1)/f_B(1)$比值；因此，这一比值必须通过物质A转化成B或B转化成A来重新建立。转化的量使电流升高，该电流是用B.1.6节讨论的方法作为无因次参数$Z(k)$计算出来。

B.4.2 可逆体系中的电势扫描

如果我们把电势程序：

$$E=E_i+vt \quad (B.4.6)$$

用于（B.4.1）所表示的体系，则有

$$\mathbf{E}_{norm}=\frac{(E_i-E^{0'})nF}{RT}+\frac{nFvt}{RT} \quad (B.4.7)$$

而（B.4.5）式仍然适用。第一项是标化的初始电势$\mathbf{E}_{i,norm}$，它应是作为模拟的模型变量所特有的。第二项描述扫描的作用，它的值将按模拟的进展来变化，也即第二项是迭代次数k的函数。

特征函数是借助（B.1.11）式计算而得到的：

$$\mathbf{E}_{norm}=\mathbf{E}_{i,norm}+\frac{nFvt_k}{RT}\cdot\frac{k}{\mathrm{I}} \quad (B.4.8)$$

然而，我们仍要定出相应于1次迭代的已知时间t_k。可以作n次选择，但是看来最方便的是令t_k为扫描RT/nF伏特所需要的时间。这样$t_k=RT/nFv$，并且

$$\mathbf{E}_{norm} = \mathbf{E}_{i,norm} + \frac{k}{\mathbf{l}} \qquad (B.4.9)$$

在每次迭代的最后，$\mathbf{E}_{norm}$值通过（B.4.9）式计算，而所相应的比值$f_A(1,k)/f_B(1,k)$由（B.4.5）式算出。然后A和B相互转化以建立该比值，并且通过已转化的物质量计算电流参数$Z(k)$。为了模拟从初始电势E_i到终止电势E_f的扫描，所需要的迭代总数为$|E_f - E_i|nF\mathbf{l}/RT$，这是因为1次迭代仅仅涉及$RT/nF$伏特的电势变化。

B.4.3 计算异相动力学

对于电极反应：

$$A + ne \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B \qquad (B.4.10)$$

其中

$$k_f = k^0 \exp\left[\frac{-\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}\right] \qquad (B.4.11)$$

$$k_b = k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E - E^{0'})}{RT}\right] \qquad (B.4.12)$$

电流总是由下式给出：

$$\frac{i}{nFA} = k_f C_A(0, t) - k_b C_B(0, t) \qquad (B.4.13)$$

采用模拟变量，我们得到

$$\frac{i t_k^{1/2}}{nFAD_A^{1/2}C_A^*} = Z(k) = \left(\frac{k_f t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right)f_A(1, k) - \left(\frac{k_b t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right)f_B(1, k) \qquad (B.4.14)$$

式中数群（$k_f t_k^{1/2}/D_A^{1/2}$）和（$k_b t_k^{1/2}/D_A^{1/2}$）是无因次速度常数。如果这些参数被规定，那么任何一次迭代的无因次电流可以通过（B.4.14）式计算出来。

为了表明如何进行规定，让我们把（B.4.11）式和（B.4.12）式重新写成适当的形式：

$$\frac{k_f t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}} = \left(\frac{k^0 t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right)\exp(-\alpha \mathbf{E}_{\text{norm}}) \tag{B.4.15}$$

$$\frac{k_b t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}} = \left(\frac{k^0 t_k^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right)\exp[(1-\alpha)\mathbf{E}_{\text{norm}}] \tag{B.4.16}$$

现在我们可以看出，当把两个无因次模型变量应用到模拟中时，两个速度常数都可以通过$\mathbf{E}_{\text{norm}}$计算。我们必须指定本身也是无因次的传递系数α的值，并且必须给无因次本征速度常数（$k^0 t_k^{1/2}/D_A^{1/2}$）提供一个值。对于阶跃和扫描的标化电势分别象B.4.1节和B.4.2节一样处理。

在真实模拟中，扩散过程允许在一次迭代内发生，并且它应给出暂时的$f_A(1)$和$f_B(1)$值。电流参数$Z(k)$应通过（B.4.14）式计算，与（$k_f t_k^{1/2}/D_A^{1/2}$）f_A（1）相当的A物质量应转化成B，而与（$k_b t_k^{1/2}/D_A^{1/2}$）$f_B(1)$相当的B物质的量应转化成A。这些转化应给出迭代的最终值$f_A(1, k)$和$f_B(1, k)$。

B.4.4 控 制 电 流

对于电极反应（B.4.1），控制电流的作用与控制电极表面上A的浓度梯度相等效，因为

$$\frac{i}{nFA} = -J_A(0, t) = D_A\left(\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{B.4.17}$$

为了把此式变换成与模拟相应的有限差分表示，我们假设从盒子1的中心（电极表面）到盒子2的中心的浓度分布是线性的。这样，

$$\frac{i}{nFA} = D_A C_A^* \frac{[f_A(2, k) - f_A(1, k)]}{\Delta x} \tag{B.4.18}$$

因此，在真实实验中控制电流与控制模型中盒子1与2间部分浓度之差相等效。

现在我们重新整理（B.4.18）式，得到通常的电流参数：

$$Z = \frac{i t_k^{1/2}}{nFAD_A^{1/2}C_A^*} = \frac{D_A^{1/2} t_k^{1/2}}{\Delta x}[f_A(2, k) - f_A(1, k)] \tag{B.4.19}$$

将（B.1.13）式代入，得到

$$Z=(\mathbf{D}_{M,A}\mathbf{l})^{1/2}[f_A(2,k)-f_A(1,k)] \qquad (B.4.20)$$

如果电流的数值恒定，在此处理中，最方便的是将已知时间t_k定义为通过散德方程式（7.2.14）给定物质A的过渡时间。因此，l次迭代相应于

$$\tau^{1/2}=t_k^{1/2}=\frac{nFAD_A^{1/2}C_A^*\pi^{1/2}}{2i} \qquad (B.4.21)$$

电流参数为

$$Z=\frac{\pi^{1/2}}{2}=(\mathbf{D}_{M,A}\mathbf{l})^{1/2}[f_A(2,k)-f_A(1,k)] \qquad (B.4.22)$$

在实际模拟的执行中，必须保持头两个盒子间部分浓度之差为一恒定值。当$t_k=\tau$时，所要求的差由（B.4.22）式给出，为

$$f_A(2,k)-f_A(1,k)=\frac{\pi^{1/2}}{2(\mathbf{D}_{M,A}\mathbf{l})^{1/2}} \qquad (B.4.23)$$

在每次迭代中允许扩散发生；因此，$f_A(1)$值要调低以维持（B.4.23）式。由于这种调节相当于法拉第转化，所以$f_B(1)$必须以一相等的量调高。这些步骤给出了k次迭代的最终值$f_A(1,k)$和$f_B(1,k)$。

如果体系是（B.4.1）式的简单情况，在$f_A(1,k)=0$时得出的过渡时间，将理想地在第l次迭代中达到。当诸如均相动力学等复杂情况引入电极过程时，将会偏离此结果。

可逆体系的电势-时间曲线，可以通过在每次迭代中用方程式B.4.4计算的$\mathbf{E}_{norm}$值得到。准可逆体系中所相当的数据需要象B.4.3节概述的形式规定异相速度参数。

B.5　对流体系的模拟

象旋转圆盘电极和旋转环盘电极（RDE和RRDE）上所发生的对流效应也可以模拟[3,4,6]。在这种情况中，溶液流动是通过盒子的内含物，从溶液中的一个位置到另一个位置的移动来考虑的。例如，RDE表面附近，与圆盘呈法向的溶液流是通过（8.3.9）式给出的；也就是，

$$-\frac{dy}{dt}=-v_y=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2 \qquad (B.5.1)$$

当时间增量为Δt时，对于溶液单元从y_1到y_2的移动来说，该方程的解是

$$\frac{1}{y_2}-\frac{1}{y_1}=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\Delta t \qquad (B.5.2)$$

如果距离y_2和y_1是从电极表面开始测量的，那么象（B.1.14）式一样，若我们令Δy起着前面Δx的作用，则

$$y_1=(j-1)\Delta y=(j-1)\left(\frac{Dt_k}{\mathbf{D}_M \mathbf{l}}\right)^{1/2} \qquad (B.5.3)$$

那么，在时间增量 Δt 之末，该溶液单元在阵列中所处的位置 y_2 按模拟参数的写法是$(j'-1)\Delta y$，j'是按盒子序号表示的位置。它可以通过下述方程式

$$\left[\frac{1}{(j'-1)\Delta y}\right]-\left[\frac{1}{(j-1)\Delta y}\right]=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\Delta t \qquad (B.5.4)$$

或

$$j-1=\frac{(j'-1)}{1-(j'-1)\mathbf{V}_N} \qquad (B.5.5)$$

得到，式中$\mathbf{V}_N$为无因次常数：

$$\mathbf{V}_N=0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\Delta x\Delta t=\mathbf{D}_M^{-1/2}\mathbf{l}^{-3/2} \qquad (B.5.6)$$

Δx由（B.1.13）式给出，并且

$$\Delta t=\frac{t_k}{\mathbf{l}}=\frac{\omega^{-1}\nu^{1/3}D^{-1/3}(0.51)^{-2/3}}{\mathbf{l}} \qquad (B.5.7)$$

这里t_k是按RDE所适宜的时间参数定义的。因此，在时间间隔末期，每一个盒子的内含物（即浓度C_A, C_B, ……）由（B.5.5）式算出的位置上的量所代替。这种方法得出一个新阵列，它表示与电极呈法向的对流作用。实际上，如果（B.5.5）式稍加改变的话，$\mathbf{l}$值越小，计算得到的精度越好[6]：

$$j-1=\frac{(j'-1)}{1-[1.11(j'-1)\mathbf{V}_N]} \qquad (B.5.8)$$

与电极呈法向的扩散也可用B.1.2节所叙述的方法处理。

对于RRDE，径向（r）的对流可用类似的方法处理。此时，体积单元或盒子也要在径向构成，它是从电极中心测量的，并且由r_i指示，因此，

$$r=r_i\Delta r \qquad (B.5.9)$$

式中Δr按电极的尺寸定义。在此情况下应当注意，每个溶液单元由两个模拟距离参数j和r_i指示。应用径向溶液速度方程式(B.3.10)，最后可得到[6]

$$r_i=r'_i\exp[-1.03(j')\mathbf{V}_N] \qquad (B.5.10)$$

式中r_i是体积单元的径向位置，在Δt之末，它处于r', j'位置。径向扩散按常规方法处理。这种两维模拟的结果已在8.5节中叙述过了。

此外，对这些数字模拟特别有价值的概念是B.3节所叙述的动力学效应可直接地结合进处理过程中。这样就能用RDE和RRDE来解决一些很复杂的问题（见11.4节），例如圆盘上形成的物质的二聚作用[7~9]。类似的模拟也已在旋转双环电极上完成[10~12]。这里所讨论的模拟方法包含了假设溶液流动速度分布服从解析解。溶液流动本身的数字模拟，例如旋转圆盘[13]，也是可能的。这种技术在溶液流动状态较为复杂的电化学体系中，可能是特别有价值的。发生在DME的扩张球形表面上的流体动力学的数字模拟也已论述过[14]。

B.6 其它的数字模拟

B.6.1 电迁移和分散双层效应

由于电场$\mathscr{E}=\partial\phi/\partial x$所造成的物质A的流量是[见(4.1.11)式]

$$J_A(x,t)=-\left(\frac{F}{RT}\right)z_A D_A C_A(x,t)\mathscr{E}(x) \qquad (B.6.1)$$

物质在盒子间的传递是用与扩散相类似的方式处理的，只是此时浓度变化与电场有关。电场分布的计算基于一般的静电原则[15]，例如泊松方程式（12.3.5）：

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}(x)}{dx}=\frac{-\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{B.6.2}$$

费尔德伯格[16]用这种办法处理了随着电荷恒电量的注入所发生的分散双层的松弛问题。当电极的电荷密度为σ^M时，假定最初它处于E_z，则任意时间的电场由高斯定律给出：

$$\mathscr{E}(x)=\left(\frac{-1}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)\left[\sigma^M+F\int_0^x\sum_{i=1}^{n}z_iC_i(x)dx\right] \tag{B.6.3}$$

式中 i 表示不同的物质。当电荷注入瞬间，在发生任一离子移动之前，溶液中所有点都呈电中性，所以

$$\sum_{i=1}^{n}z_iC_i(x)=0\quad（对于所有\ x） \tag{B.6.4}$$

并且电场是恒定的，可由下式给出

$$\mathscr{E}(x)=\frac{-\sigma^M}{\varepsilon\varepsilon_0}\quad（对于所有\ x） \tag{B.6.5}$$

此初始电场诱发一个离子的流量，它可以与按一般方式计算的扩散流量一样，用（B.6.1）的有限差分形式计算。在任意时间，电势$\phi(x)$可以通过电场积分算出；因此ϕ_2由下式得出：

$$\phi_2-\phi_\infty=\int_\infty^{x_2}\mathscr{E}(x)dx \tag{B.6.6}$$

最终体系松弛到用GCS方法（12.3节）得到的分布和ϕ_2值。用类似的数字模拟方法曾计算了在半导体电极/电解质界面上，电极内部形成的空间电荷区的电荷和电势分布[17]。

B.6.2　薄层电解池和电阻影响

在薄层电解池的处理中（见10.7节），必须考虑两个额外的作用。电极和电解池壁间的距离很小，此时模拟盒子的总数n_L表示电解池的厚度。并且，辅助电极通常位于薄层部分之外，并且工作电

极和辅助电极的每一部分之间都出现可观的电阻压降。这一影响是通过把工作电极分成n段来考虑的，每一段相对于参比电极处于不同的电势，并且每一段都有不同的电流密度。一个迭代程序用于确定电化学实验中任一给定时间的电势和电流分布[18]。薄层电解池中的电阻影响在电化学响应的测定中可以是很严重的，在薄层（例如电化学-ESR）电解池和薄膜电极行为的解释中都是十分重要的[19]。

B.6.3 先进的模拟方法

本附录所叙述的模拟方法是十分简单的，并且已用于各类电化学问题中。尽管如此，仍存在为了精确求解而要求计算时间过长的情况，故采用更有效的数值方法是恰当的。通常，这是在发生十分快速的耦联均相反应时的情况。正如B.3节所讨论的，当k_1大时，反应层的厚度$(D/k_1)^{1/2}$可能小于盒子厚度Δx。精确模拟的要求可以是$(D/k_1)^{1/2}\gtrsim\Delta x$，或根据（B.1.13）式也可以是$(1/k_1)\gtrsim(t_k/l)$。已经提出过几种方法，其中之一是放弃有着相等宽度的盒子模型，而采用可变尺寸的空间单元[20]。这样，在发生快速反应的电极附近用薄盒子，越进入溶液单元变得越宽。第二种方法是用隐式的方法得到$f(j,k+1)$〔例如克兰克-尼科尔森（Crank-Nicolson）方法[21]〕，而不是（B.1.9）式中的显式解[20,22,23]。更为先进的数值方法已有使用[24,25]，例如正交排列技术已被用于热传导问题，并且涉及到解联立微分方程。这些方法可以大量的节约计算机机时，但是需要数学上更加巧妙和更高难度的计算机程序。当使用较简单的方法对电化学问题求其精解所需要的计算时间变得太长时，它们的应用看来才是恰当的。

B.7 参考文献

1. S. W. Feldberg, *Electroanal. Chem.*, 3, 199 (1969).
2. S. W. Feldberg in "Computers in Chemistry and Instrumentation," Vol. 2, "Electrochemistry" J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 7.

3. K. B. Prater, *ibid.*, Chap. 8.
4. J. T. Maloy, *ibid.*, Chap. 9.
5. J. T. Maloy in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry," P. T. Kissinger, Ed., Marcel Dekker, New York, in press.
6. K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 207 (1970).
7. K. B. Prater and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 335, 1517 (1970).
8. V. J. Puglisi and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 833 (1972).
9. L. S. R. Yeh and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 189 (1977).
10. J. Margarit and M. Levy, *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 369 (1974).
11. J. Margarit, G. Dabosi, and M. Levy, *Bull. Soc. Chim. France*, **1975**, 1509.
12. J. Margarit and D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 273 (1977).
13. S. Clarenbach and E. W. Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 115 (1976).
14. I. Ruzic and S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 1 (1975).
15. K. J. Binns and P. J. Lawrenson, "Analysis and Computation of Electric and Magnetic Field Problems," Macmillan, New York, 1963.
16. S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **74**, 87 (1970).
17. D. Laser and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1828, 1837 (1976).
18. I. B. Goldberg and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 313 (1972).
19. I. B. Goldberg, A. J. Bard, and S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2250 (1972).
20. T. Joslin and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 171 (1974).
21. G. D. Smith, "Numerical Solutions of Partial Differential Equations," Oxford University Press, 1969.
22. N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 1 (1973).
23. T. B. Brumleve and R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90, 1 (1978).
24. L. F. Whiting and P. W. Carr, *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 1 (1977).
25. S. Pons and A. Bewick, Private communication, 1978.

B.8 习　　题

B.1　证明$Z(t)$与时间t的电流对时间t_K的柯泰尔电流的比值成正比。问比例系数是多少？

B.2　用5.2节的概念证明，在任一实验中，扩散层均包括在从电极表面算起的$6(Dt)^{1/2}$的厚度之内。

B.3　建立柯泰尔实验的数字模拟，并用袖珍计算器作前十次迭代。用$l=50$和$D_M=0.40$，计算每次迭代的$Z(k)$，并将其与$Z_{\rm Cott}(K)$加以比较。计算相应于前十二个盒子的X值，并作$t/t_k=0.2$时的浓度f_A和f_B分布相对X的图。根据（5.2.13）式推导描述f_A和f_B相对X和t/t_k的函数，并在你的浓度分布图上画出解析曲线。评述你的模型与已知解之间的一致性。

B.4　假如需要模拟计时电量法，试推导与$Z(k)$类似的无因次电量参数。在

执行模拟中，k次迭代所计算的电量参数应该确定在什么时间？

B.5 讨论如下机理：

$$A + e \rightleftharpoons B \quad (在电极上)$$

$$B + C \xrightarrow{k_2} D \quad (在溶液中)$$

推导与（B.3.11）和（B.3.12）类似的扩散-动力学方程式，并定出包含k_2的无因次动力学参数。

B.6 如果有计算机时，作出准可逆体系的循环伏安法模拟。令$l=50$和$D_M=0.45$。设$\alpha=0.5$，并令氧化态和还原态的扩散系数相等。用（6.5.5）式定义的函数ψ计算无因次本征速度参数，对于$\psi=20$，1和0.1作出计算。将你模拟的伏安图的峰分离与表6.5.2中的值进行比较。

B.7 对于习题6所设计的模拟程序加入有还原产物物B的一级均相衰减的部分，也就是，

$$A + e \rightleftharpoons B \quad (准可逆)$$

$$B \xrightarrow{k_1} C \quad (在溶液中)$$

在$\psi=20$和$k_1t_K=1$时执行模拟。将此结果与R.S.Nicholson and I. Shain, *Anal.Chem.*，46,706(1964)中给出的值相比较。

附录C 参 考 表

表C.1 25℃下一些水溶液中的标准电极电势①（V,相对于NHE）

反　　应	电势，V
$Br_2(aq)+2e=2Br^-$	1.087
$Ca^{2+}+2e=Ca$	−2.76
$Cd^{2}+2e=Cd$	−0.4026
$Cd^{2+}+2e=Cd(Hg)$	−0.3521
$Ce^{4+}+e=Ce^{3+}(1M\,H_2SO_4)$	1.44
$Cl_2(g)+2e=2Cl^-$	1.3583
$HClO+H^++e=\frac{1}{2}Cl_2+H_2O$	1.63
$C_6H_4O_2$（对）$+2H^++2e=C_6H_4(OH)_2$	0.6992
$Ag^++e=Ag$	0.7996
$AgBr+e=Ag+Br^-$	0.0713
$AgCl+e=Ag+Cl^-$	0.2223
$AgI+e=Ag+I^-$	−0.1519
$Ag_2O+H_2O+2e=2Ag+2OH^-$	0.342
$Al^{3+}+3e=Al(0.1M\,NaOH)$	−1.706
$Au^++e=Au$	1.68
$Au^{3+}+2e=Au^+$	1.29
$Co^{2+}+2e=Co$	−0.28
$Co^{3+}+e=Co^{2+}(3M\,HNO_3)$	1.842
$Cr^{2+}+2e=Cr$	−0.557
$Cr^{3+}+e=Cr^{2+}$	−0.41
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33
$Cu^++e=Cu$	0.522
$Cu^{2+}+2CN^-+e=Cu(CN)_2^-$	1.12
$Cu^{2+}+e=Cu^+$	0.158
$Cu^{2+}+2e=Cu$	0.3402
$Cu^{2+}+2e=Cu(Hg)$	0.345
$Eu^{3+}+e=Eu^{2+}$	−0.43
$\frac{1}{2}F_2+H^++e=HF$	3.03

续表

反　　应	电势，V
$Fe^{2+}+2e=Fe$	-0.409
$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}(1M\,HCl)$	0.770
$Fe(CN)_6^{3-}+e=Fe(CN)_6^{4-}(1M\,H_2SO_4)$	0.69
$2H^++2e=H_2$	0.0000
$2H_2O+2e=H_2+2OH^-$	-0.8277
$H_2O_2+2H^++2e=2H_2O$	1.776
$2Hg^{2+}+2e=Hg_2^{2+}$	0.905
$Hg_2^{2+}+2e=2Hg$	0.7961
$Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$	0.2682
$Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$(sat'd, KCl)	0.2415
$HgO+H_2O+2e=Hg+2OH^-$	0.0984
$Hg_2SO_4+2e=2Hg+SO_4^{2-}$	0.6158
$I_2+2e=2I^-$	0.535
$I_3^-+2e^-=3I^-$	0.5338
$K^++e=K$	-2.924
$Li^++e=Li$	-3.045
$Mg^{2+}+2e=Mg$	-2.375
$Mn^{2+}+2e=Mn$	-1.029
$Mn^{3+}+e=Mn^{2+}$	1.51
$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$	1.208
$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$	1.491
$Na^++e=Na$	-2.7109
$Ni^{2+}+2e=Ni$	-0.23
$Ni(OH)_2+2e=Ni+2OH^-$	-0.66
$O_2+2H^++2e=H_2O_2$	0.682
$O_2+4H^++4e=2H_2O$	1.229
$O_2+2HO+4e=4OH^-$	0.401
$O_3+2H^++2e=O_2+H_2O$	2.07
$Pb^{2+}+2e=Pb$	-0.1263
$Pb^{2+}+2e=Pb(Hg)$	-0.1205
$PbO_2+4H^++2e=Pb^{2+}+2H_2O$	1.46
$PbO_2+SO_4^{2-}+4H^++2e=PbSO_4+2H_2O$	1.685
$PbSO_4+2e=Pb+SO_4^{2-}$	-0.356
$Pd^{2+}+2e=Pd$	0.83
$Pt^{2+}+2e=Pt$	~1.2

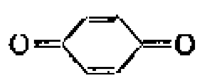
续表

反　　　　应	电势，V
$PtCl_4^{2-}+2e=Pt+4Cl^-$	0.73
$PtCl_6^{2-}+2e=PtCl_4^{2-}+2Cl^-$	0.74
$S+2e=S^{2-}$	−0.508
$Sn^{2+}+2e=Sn$	−0.1364
$Sn^{4+}+2e=Sn^{2+}$	0.15
$Tl^++e=Tl$	−0.3363
$Tl^++e=Tl(Hg)$	−0.3338
$Tl^{3+}+2e=Tl^+$	1.247
$U^{3+}+3e=U$	−1.8
$U^{4+}+e=U^{3+}$	−0.61
$UO_2^++4H^++e=U^{4+}+2H_2O$	0.62
$UO_2^{2+}+e=UO_2^+$	0.062
$V^{2+}+2e=V$	−1.2
$V^{3+}+e=V^{2+}$	−0.255
$VO^{2+}+2H^++e=V^{3+}+H_2O$	0.337
$VO_2^++2H^++e=VO^{2+}+H_2O$	1.00
$Zn^{2+}+2e=Zn$	−0.7628
$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e^-=Zn+4OH^-$	−1.216

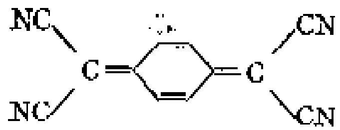
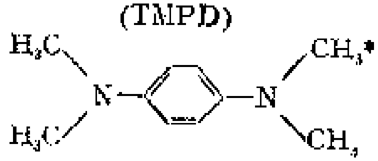
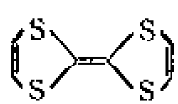
① 范围更广的表可在以下来源中找到：（1）W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1952[应注意，拉蒂默（Latimer）所用的符号与本书相反。我们采用International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)推荐的习惯用法]。（2）A. J. Bard and H. Lund, Eds., "The Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, New York, 1973-.（3）G. Milazzo and S. Caroli, "Tables of Standard Electrode Potentials," Wiley-Inter science, New York, 1977.

在IUPAC的电化学和电分析化学委员会的主持下，标准电势和热力学数据大全正在编纂中（A. J. Bard, J. Jordan, and R. Parsons, Eds.）。

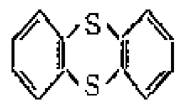
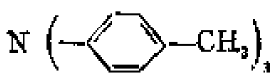
表C.2 质中惰性溶剂中建立的电极电势①② (V，相对水溶液SCE)

物　　质	反　　应	条　　件③	电势，V
蒽 (An)	$An+e=An^{\overline{\cdot}}$	DMF，0.1*M*TBAI	−1.92
	$An^{\overline{\cdot}}+e=An^{2\overline{\cdot}}$	DMF，0.1*M*TBAI	−2.5
	$An^{+}+e=An$	MeCN，0.1*M*TBAP	+1.3
偶氮苯 (AB)	$AB+e=AB^{\overline{\cdot}}$	DMF，0.1*M*TBAP	−1.36
Ph—N═N—Ph	$AB^{\overline{\cdot}}+e=AB^{2-}$	DMF，0.1*M*TBAP	−2.0
	$AB+e=AB^{\overline{\cdot}}$	MeCN，0.1*M*TEAP	−1.40
	$AB+e=AB^{\overline{\cdot}}$	PC，0.1*M*TBAP	−1.40
二苯甲酮 (BP)	$BP+e=BP^{\overline{\cdot}}$	MeCN，0.1*M*TBAP	−1.88
O	$BP+e=BP^{\overline{\cdot}}$	THF，0.1*M*TBAP	−2.06
‖	$BP+e=BP^{\overline{\cdot}}$	NH_3，0.1*M*KI	−1.23⑤
PhCPh	$BP^{\overline{\cdot}}+e=BP^{2-}$	NH_3，0.1*M*KI	−1.76⑤
1,4-苯醌 (BQ)	$BQ+e=BQ^{\overline{\cdot}}$	MeCN，0.1*M*TEAP	−0.54
	$BQ^{\overline{\cdot}}+e=BQ^{2-}$	MeCN，0.1*M*TEAP	−1.4
二茂铁 (Cp_2Fe)	$Cp_2Fe^{+}+e=Cp_2Fe$	MeCN，0.2*M*$LiClO_4$	+0.307
硝基苯 (NB)	$NB+e=NB^{\overline{\cdot}}$	MeCN，0.1*M*TEAP	−1.15
Ph—NO_2	$NB+e=NB^{\overline{\cdot}}$	DMF，0.1*M*$NaClO_4$	−1.01
	$NB+e=NB^{\overline{\cdot}}$	NH_3，0.1*M*KI	−0.42⑤
	$NB^{\overline{\cdot}}+e=NB^{-}$	NH_3，0.1*M*KI	−1.24⑤
氧	$O_2+e=O_2^{\overline{\cdot}}$	DMF，0.2*M*TBAP	−0.87

续表

物　　质	反　　应	条　　件③	电势, V
	$O_2+e=O_2^{\cdot -}$	MeCN, 0.2*M*TBAP	−0.82
	$O_2+e=O_2^{\cdot -}$	DMSO, 0.1*M*TBAP	−0.73
$Ru(bpy)_3^{n+}(RuL_3^{n+})$	$RuL_3^{3+}+e=RuL_3^{2+}$	MeCN, 0.1*M*TBABF$_4$	+1.32
	$RuL_3^{2+}+e=RuL_3^{+}$	MeCN, 0.1*M*TBABF$_4$	−1.30
	$RuL_3^{+}+e=RuL_3^{0}$	MeCN, 0.1*M*TBABF$_4$	−1.49
	$RuL_3^{0}+e=RuL_3^{-}$	MeCN, 0.1*M*TBABF$_4$	−1.73
四氰基喹啉并二甲烷(TCNQ)	$TCNQ+e=TCNQ^{\cdot -}$	MeCN, 0.1*M*LiClO$_4$	+0.127
	$TCNQ^{\cdot -}+e=TCNQ^{2-}$	MeCN, 0.1*M*LiClO$_4$	−0.291
N,N,N′,N′-四甲基对苯二胺 (TMPD)	$TMPD^{\cdot +}+e=TMPD$	DMF, 0.1*M*TBAP	+0.21
			
四硫杂富瓦烯 (TTF)	$TTF^{\cdot +}+e=TTF$	MeCN, 0.1*M*TEAP	+0.30
	$TTF^{2+}+e=TTF^{\cdot +}$	MeCN, 0.1*M*TEAP	+0.66
噻蒽 (TH)	$TH^{\cdot +}+e=TH$	MeCN, 0.1*M*TBABF$_4$	+1.23

续表

物　　质	反　　应	条　　件③	电势，V
	$TH^{2+}+e=TH^{\ddagger}$	MeCN，0.1*M*TBABF₄	+1.74
	$TH^{\ddagger}+e=TH$	SO_2，0.1*M*TBAP	+0.30④
	$TH^{2+}+e=TH^{\ddagger}$	SO_2，0.1*M*TBAP	+0.88④
三对甲苯胺（TPTA） 	$TPTA^{\ddagger}+e=TPTA$	THF，0.2*M*TBAP	+0.98

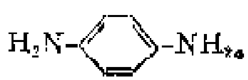
① 见表C.1的脚注。

② 在非水溶液中报导的电势存在一些问题。用水中的SCE作为参比电极经常引入一个未知的，有时不可再现的液接界电势。有时参比电极用所研究的溶剂制作（例如$Ag/AgClO_4$）或使用准参比电极（QRE）。除了注明以外本表报导的是相对水溶液SCE。尽管在报导非水溶液中电势时还没有适用的习惯，经常的实践是用同样溶剂中具体的可逆偶的电势作参考。这个偶（有时称为"参考氧化还原体系"）通常是在特殊的热力学假设的基础上来选择，也就是该体系的氧化还原电势仅仅稍受溶剂作用的影响。已提出的参考氧化还原体系包括
Rb/Rb^+，Fe $(bpy)_3^{3+}/Fe(bpy)_3^{2+}$（bpy=2,2'-二吡啶），以及芳香烃/自由基阳离子。有关这个问题更详细的资料可参考以下文献：(1) O. Popovych, *Crit Rev. Anal. Chem.*, 1,73(1970); (2) D. Bauer and M. Breant, *Electroanal. Chem.*, 8,282(1975); (3) A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, 21,671(1976).

③ 见标准略语（ ）页。

④ 在-40℃下SO_2中相对$Ag/AgNO_3$（饱和）。

⑤ -50℃下NH_3中相对Ag/Ag^+（0.01*M*）。

* 原文误为 。

基本方程式

$$O + ne \rightarrow R$$

能斯特方程式：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(O)}{(R)} \qquad (2.1.35)$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O}{C_R} \qquad (3.2.2)$$

电流-电势特性（巴特勒-弗尔默方法）

$$i = nFAk^0[C_O(0,t)e^{-\alpha nf(E-E^{0'})} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)nf(E-E^{0'})}] \qquad (3.3.14)$$

$$k_f = k^0\exp[-\alpha nf(E-E^{0'})] \qquad (3.3.12)$$

$$k_b = k^0\exp[(1-\alpha)nf(E-E^{0'})] \qquad (3.3.13)$$

$$i = i_0\left(\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}e^{-\alpha nf\eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*}e^{(1-\alpha)nf\eta}\right) \qquad (3.5.10)$$

（阴极塔菲尔方程式）

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF}\ln i \qquad (3.5.15)$$

分散双层（z：z 电解质，古依-恰帕门理论）

（C^*以mol/L，ϕ_0以V为单位，$T = 25℃$）

$$\kappa = (3.29\times 10^7)zC^{*1/2}\mathrm{cm}^{-1} \qquad (12.3.15)$$

$$\sigma^M = 11.7C^{*1/2}\sinh(19.5z\phi_0)\mu\mathrm{C/cm}^2 \qquad (12.3.20)$$

$$C_d = 228zC^{*1/2}\cosh(19.5z\phi_0)\mu\mathrm{F/cm}^2 \qquad (12.3.21)$$

单位与换算

A = C/sec　　F = C/V

$Å = 10^{-10}$ m $= 10^{-8}$ cm $= 10^{-4}$ μm $= 10^{-1}$ nm　　J = N-m

cal = 4.184 J　　N = kg-m/sec^2

erg = 10^{-7} J　　V = J/C

$$eV = 1.602 \times 10^{-19}\ J \qquad W = J/sec$$

与方法有关的方程式

此处给出的数值，采用以下单位：$i(A)$，$D_O(cm^2/sec)$，$C_O^*(mol/cm^3)$，$t(sec)$，$A(cm^2)$，$V(cm^3)$，$v(V/sec)$，$\Delta E(V)$，$\omega(sec^{-1})$，$T = 25℃$

控制电势：

（柯泰尔方程式）

$$i(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{5.2.11}$$

（依可维奇方程式）

$$i_d = 708nD_O^{1/2}C_O^* m^{2/3}t^{1/6} \tag{5.3.6}$$

（积分的柯泰尔方程式）

$$Q_d = \frac{2nFAD_O^{1/2}C_O^* t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \tag{5.9.1}$$

（可逆波的普遍的伏安电流-电势方程式）

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)} \tag{5.4.22}$$

〔线性电势扫描（峰电流，可逆波）〕

$$i_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD_O^{1/2}v^{1/2}C_O^* \tag{6.2.19}$$

〔薄层方程式（电势扫描，可逆反应）〕

$$i_p = (9.39 \times 10^5)n^2 vVC_O^* \tag{10.7.17}$$

$$i = i_p \frac{4\exp[nf(E - E^{0\prime})]}{\{1 + \exp[nf(E - E^{0\prime})]\}^2} \tag{10.7.16}$$

控制电流：

（谢恩方程式）

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*} = \frac{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85500nAD_O^{1/2} \tag{7.2.14}$$

旋转圆盘电极：

（列维奇方程式）

$$i_l = 0.620nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_O^* \qquad (8.3.22)$$

交流伏安法：

（峰电流幅值，可逆波）

$$I_p = (9.39\times10^5)n^2A\omega^{1/2}D_O^{1/2}C_O^*\Delta E \qquad (9.4.12)$$

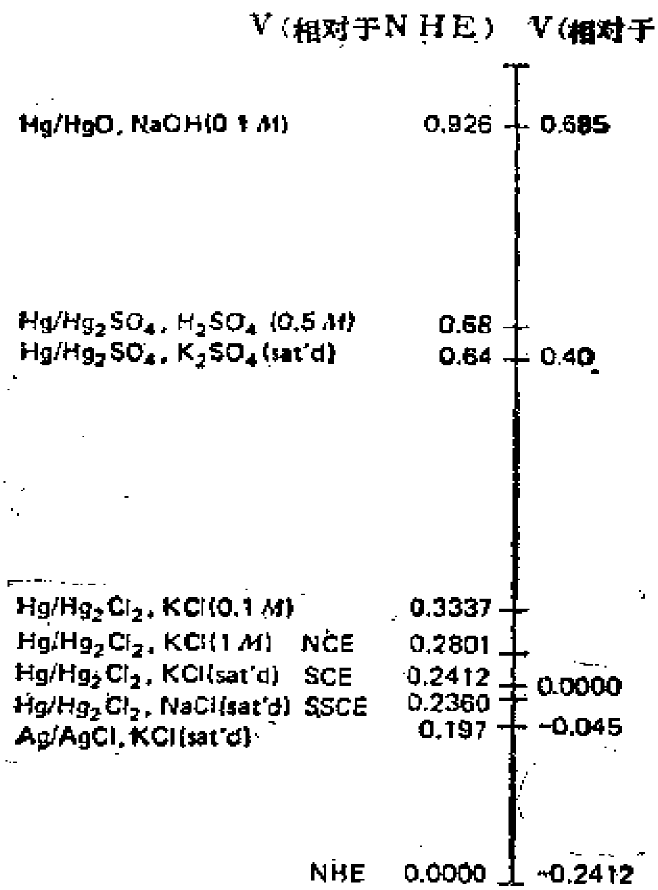


图 E.1 25℃下在水溶液中参比电极的电势①

25℃下计算的常数

$f = F/RT$	$38.92\,V^{-1}$
$1/f = RT/F$	$0.02569\,V$
$2.303/f = 2.303RT/F$	$0.05916\,V$

---

① 引自D. J. G. Ives and G. J. Janz, "Reference Electrodes," Academic Press, New York, 1961.

kT	$4.12\times10^{-21}\text{J}=25.7\text{meV}$
$RT=N_AkT$	$2.48\text{kJ/mol}=592\text{cal/mol}$

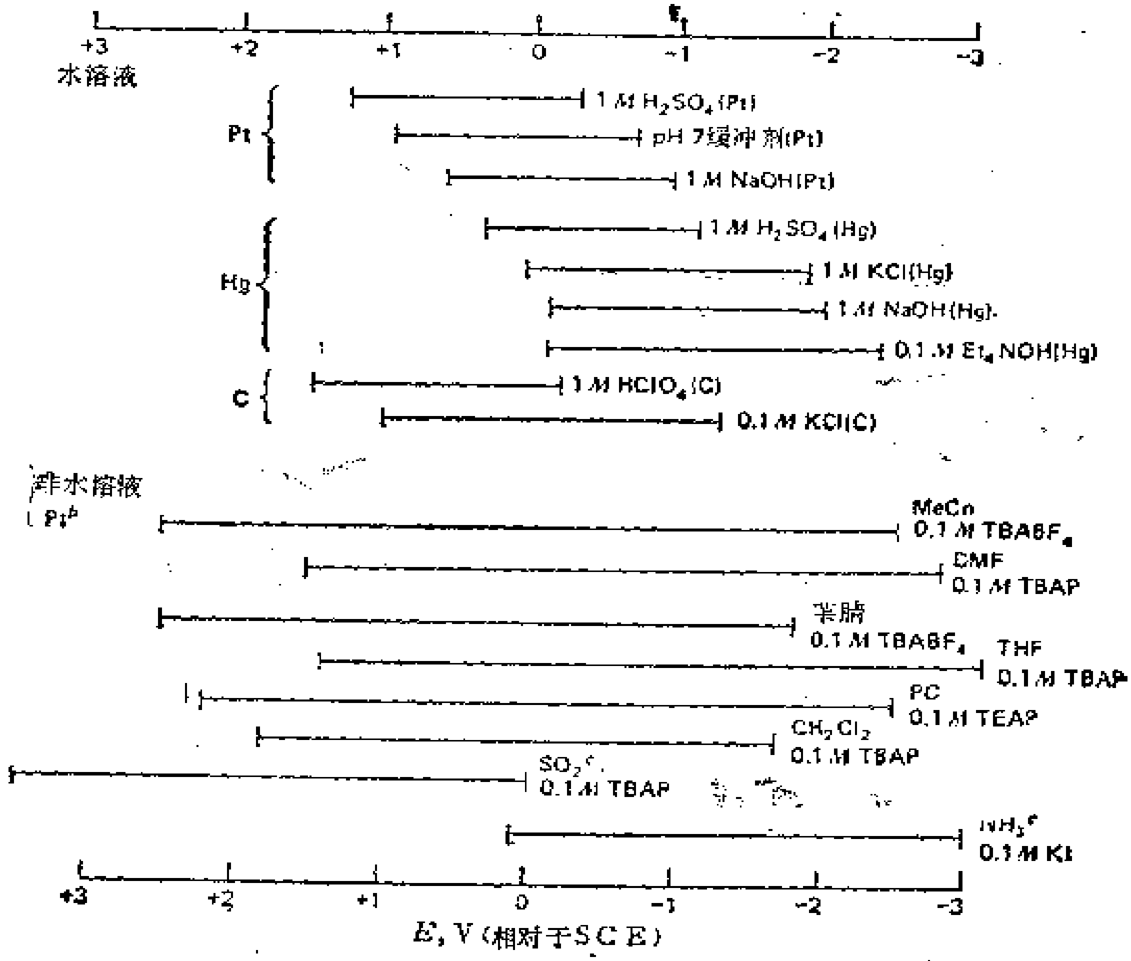


图 E.2　水溶液和非水溶液中估算的电势范围①

① 虽然“电压限度”和“电势范围”并不是有精确定义的术语，然而它们通常对应于基底电流低于 nμA/cm² 时的溶剂的有效工作范围。对于非水溶剂，这个范围主要取决于纯度，尤其是微量水的消除。电势范围数据的其它汇编，可见：（1）R. N. Adams, “Electrochemistry at Solid Electrodes,” M. Dekker, Inc., New York, 1969, pp. 19-37.（2）C. K. Mann, *Electroanal. Chem.*, 3, 57 (1969).（3）D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., “Experimental Electrochemistry for Chemists,” Wiley-Interscience, New York, 1974, pp. 60-74, 170-171.

② 在汞上，电势范围通常在负方向稍大些，而在正方向受到汞氧化的限制（在～+0.3到+0.6V）。

③ 水溶液SCE不能用于这些溶剂。相对于SCE的电势范围是根据Ag/Ag⁺参比电极和恰当的参比氧化还原体系的测量计算的。

电化学方法

原理及应用

〔美〕A. J. 巴德　L. R. 福克纳

谷林锳　吕鸣祥　宋诗哲　许淳淳　译

谷林锳　校

图书馆藏

化学工业出版社

电化学方法原理及应用

〔美〕 A.J.巴德 L.R.福克纳

化学工业出版社

译 者 的 话

本书作者 A. J. Bard 和 L. R. Faulkner 教授是当代世界上著名的电化学家。他们在电化学的许多领域中都有成效卓著的研究，而且在一些带头学科占据领先地位。他们的研究方向活跃，颇有生气；在长期研究工作的实践中，对电化学方法论积累了大量的实践经验，在理论方面造诣亦较深。他们把这些劳动的结晶倾注于本书之中。

本书从体系上是德拉海的《电化学的新仪器方法》一书的发展。在内容上几乎概括了1980年以前的最新成就。更为可贵的是，作者自己的数据占有相当的比重。书中介绍了电化学方法从理论到实践的全部知识，堪称为一部电化学方法论的百科全书。该书逻辑性强，内容分配均匀，适于作教学参考书。

我们希望本书中文版的问世，对我国电化学事业的发展有一定的促进作用，我们将为此而感到高兴。

本书的前言，第六，八，十，十四章由谷林锳翻译，第一，四，十一，十二章由吕鸣祥翻译，第五，九，十三章及附录由宋诗哲翻译，第二，三，七章由许淳淳翻译。谷林锳对全书作了校订，吕鸣祥作了大量的文字整理工作。

由于我们的水平所限，谬误之处在所难免，敬希读者批评指正。

一九八四年十一月于天津

前　言

一些现在看来是经典的著作，象柯尔蜀夫（Kolthoff）和林根（Lingane）的《极谱学》（Interscience, 1952），林根的《电分析化学》（Interscience, 1953）和德拉海（Delahay）的《电化学的新仪器方法》（Interscience, 1954），都是在25到30年以前问世的，这些书根据热力学，动力学、物质传递和界面结构的基本原理，对当时的许多电化学方法进行了分析和讨论。同时也讨论了这些方法在化学领域主要是在分析化学中的应用，并提出了涉及电化学研究的一般的途径，它们对于五十年代中期到七十年代初期电化学方法论的迅猛发展起了重要的推动作用。由于灵巧的电子仪器的出现，大大提高了实验的适应性，此外，数字计算机技术在数据分析和理论处理方面的广泛应用，促进了电化学方法的发展，这些著作的贡献是促使电化学方法的研究工作在这20年间得到了迅速发展，尽管在这期间发表了几千篇文章，但这些著作至今仍然是学习基本概念的好资料。

当今一些电化学家已将主要注意力放在一些化学问题上，而不再是方法本身了，方法论已经成为成熟的知识。电化学技术正在被非电化学家作为研究化学体系有用的手段接受下来。电化学实践向着更广阔的科学领域扩散渗透看来是势在必行了。因此，就需要一本教科书，以全新的面貌全面系统地来传授电化学方法的基础及其应用。

本书就是为此目的而写的，我们的意图旨在使该书作为一本教科书，因此收入了许多习题和化学范例。此书叙述层次清晰，文体完全符合教学方式。本书可作为高年级大学生的正规教程和研究生的基础课程，而且在写法上也考虑到适合有志趣的人进行自学。学习的前提是要有基本的物理化学知识，但是论述一般是从初等水平

开始而步步深入的。我们试图让内容本身就包含着从最基本的化学和物理原理发展到所要论述的题目时所有重要的概念。许多论述要依靠数学，所以在附录A中概括介绍了专用的数学基础知识。每章之后的习题是作为一种教学手段而安排的，它常常可以补充正文中的一些概念或者讲述如何把实验数据归结为基本的结论。

我们的方法是先概述电极过程（第一章），以说明主题的基本要素汇集为电化学实验的途径。然后，分别讨论热力学和电势，电荷传递动力学和物质传递（第二章到第四章）。汇总这些基本领域的原理以论述各种方法（第五章到第十章）。均相动力学的影响单独讨论(第十一章)，其办法是进行各种方法响应的对比观察。接着讨论界面结构和吸附的影响（第十二章）；然后是电化学仪器的介绍（第十三章）和光谱及光化学实验的讨论（第十四章）。附录A讲授数学基础，附录B则是数字模拟的引论。

参考文献是有选择的，通常为综述性丛书和文章。我们不想说明课题的历史渊源，我们感到即使是重要的文章，要想全部列出来也是不切实际的。我们希望这800篇引文足以把有兴趣的读者引入到专业文献中去。为了使读者方便，在1.6节我们还给出电化学文献的某些重要组成部分的综述。

数学符号均匀地分布在全书之中，符号要尽量避免重叠。主要符号和略语表中给出了它们的定义，因次和引用章节。通常我们遵从国际理论与应用化学联合会（IUPAC）电化学工作委员会的建议〔R. Parsons et al., *Pure Appl. Chem.*, 37, 503 (1974)〕，但为了照顾习惯和符号的确切性，也不得不有些例外。

报导范围的深度、广度以及规模合理之间必然要兼顾。电化学中“古典”的章节、包括电池热力学，电导和电势分析法的许多内容本书均未介绍。这些内容一般都是在分析化学较为初级的分析化学教程中讲授，但遗憾的是，这些内容正在迅速从课程中删去。同时，我们也不能讨论许多虽然有用但又不广泛应用的技术，例如各种类型的水力学电化学体系及某些交流电的方法。实验室操作的细节，诸如电解池的设计，电极的结构和物料的净化，都超出了我们

范围。

在本书中，与其它类型的方法相比，对直流极谱法有所忽略。我们铭记海洛夫斯基（Heyrovsky）和他的继承人的伟大功绩。我们认为他们的工作对电化学方法的发展所起的作用不应低估。但是，由于滴汞电极的缺陷，如不断扩张的球形物质传递，达不到吸附平衡及有限的时间域和极点的存在等问题，使直流极谱法遇到了一些困难，相对于其它技术来说，这种方法的普遍应用则相形见绌，我们只是将其作为开阔眼界来加以论述。

（前言中的谢志从略）

A. J. Bard

L. R. Faulkner

主 要 符 号

下面列出的是在各章中或一章中用得较多的符号。类似的符号在具体的章节中可能有不同的含义。但大多数情况下，其用法遵从国际理论与应用化学联合会电化学工作委员会 (IUPAC Commission on Electrochemistry)〔R. Parsons et al., *Pure Appl. Chem.*, 37, 503(1974).〕最新的建议；然而也存在某些例外。

标 准 下 标

a	阳极的
c	(a)阴极的
	(b)荷电的
D	圆盘
d	扩散
dl	双电层
eq	平衡
f	(a)正向的
	(b)法拉第的
l	极限的
O	O+*ne*⇌R中的O
P	峰
R	O+*ne*⇌R
R	圆环
r	反向的

1100074

拉 丁 符 号

符　号	意　义	常用因次	章节出处
A	(a)面积	cm^2	1.3.2
	(b)多孔电极的横截面	cm^2	10.6.2
	(c)速度表达式中的频率因子	取决于级数	3.1.2
	(d)放大器开环增益	无	13.1.1
$\mathscr{A}$	吸收率	无	14.1.1
a	多孔电极内表面	cm^2	10.6.2
a_j^α	α相中物质j的活度	通常用M	2.1.5
b	$\alpha n_a Fv/RT$	sec^{-1}	6.3.1
b_j	$\beta_j \Gamma_{j,s}$	mol/cm^2	12.4.3
C	电容	$F, \mu F$	9.1.2
C_d	双电层的微分电容	$\mu F, \mu F/cm^2$	1.2.2,12.2.2
C_i	双电层的积分电容	$\mu F, \mu F/cm^2$	12.2.2
C_j	物质j的浓度	$M, mol/cm^3, mM$	
C_j^*	物质j的本体浓度	$M, mol/cm^3, mM$	1.4.2,4.3.3
$C_j(x)$	物质j在离电极表面为x处的浓度	$M, mol/cm^3$	
$C_j(x=0)$	物质j在电极表面的浓度	$M, mol/cm^3$	1.4.2
$C_j(x,t)$	物质j在离电极表面为x、时间为t时的浓度	$M, mol/cm^3$	4.3
$C_j(0,t)$	物质j在电极表面的浓度	$M, mol/cm^3$	4.3.3
$C_j(y)$	物质j在RDE下方距离为y处的浓度	$M, mol/cm^3$	8.3.3
$C_j(y=0)$	旋转电极上物质j的表面浓度	$M, mol/cm^3$	8.3.4
C_{SC}	空间电荷电容	$F/cm^2, \mu F/cm^2$	14.5.2
C_s	假电容	$F, \mu F$	9.1.3
c	光在真空中的速度	cm/sec	14.1.2
D_j	物质j的扩散系数	cm^2/sec	1.4.1,4.3
$\mathbf{D}_M$	模拟的模型扩散系数	无	B.1.3,B.1.8
d_j	j相的密度	g/cm^3	
E	(a)相对于参比电极的电极电势	V	1.1,2.1
	(b)反应的电动势	V	2.1
$\dot{E}$	电压或电势的相移	V	9.1.2
ΔE	(a)示差脉冲伏安法中的脉冲高度	mV	5.8.3
	(b)交流伏安法中交流激励的幅值(1/2$p-p$)	mV	9.4.1
$\mathbf{E}$	电子的能量	eV	14.5.2
E^0	(a)标准电极电势	V	2.1.4

续表

符　　号	意　　　　义	常用因次	章节出处
	(b)半反应的标准电动势	V	2.1.4
ΔE^0	两个偶的标准电势之差	V, mV	
$E^{0'}$	电极的形式电势	V	2.1.6
E_A	反应的活化能	kJ/mol	3.1.2
E_{ac}	电势的交流组分	V, mV	9.1.1
E_b	电子的结合能	eV	14.2.1
E_{eq}	电极的平衡电势	V	1.3.2, 3.5.1
E_{dc}	电势的直流组分	V, mV	9.1.1
E_F	费米能级	eV	14.5.2
E_{fb}	平带电势	V	14.5.2
E_g	半导体的禁带宽度	eV	14.5.2
E_i	初始电势	V	6.2.1
E_j	接界电势	mV	2.3.3, 2.3.4
E_m	膜电势	mV	2.4
$E_{p/2}$	线性扫描伏安法$i=i_p/2$处的电势	V	6.2.2
E_p	峰电势	V	6.2.2
ΔE_p	循环伏安法中$\lvert E_{pa}-E_{pc}\rvert$	V, mV	6.5
E_{pa}	阳极峰电势	V	6.5
E_{pc}	阴极峰电势	V	6.5
E_z	零电荷电势	V	12.2.2
E_λ	循环伏安法的切断电势	V	6.5
$E_{1/2}$	(a)极谱或伏安法测量的半波电势	V	1.4.2, 5.4, 8.3.4
	(b)导出的可逆半波电势 $E^{0'}+(RT/nF)\ln(D_R/D_O)^{1/2}$	V	5.4
$E_{1/4}$	$i/i_d=\frac{1}{4}$时的电势	V	5.4.2
$E_{3/4}$	$i/i_d=\frac{3}{4}$时的电势	V	5.4.2
$E_{\tau/4}$	计时电势法中的$\frac{1}{4}$波电势	V	7.3.1
$\vec{\mathscr{E}}$	电场向量	V/cm	2.2.1
$\mathscr{E}$	电场强度	V/cm	2.2.1
e	(a)电子的电荷数量	C	
	(b)电路的电压	V, mV	9.1.1, 13.1
e_i	输入电压	V, mV	13.1.1
e_s	放大器输入端电压	μV	13.1.1

续表

符号	意义	常用因次	章节出处
e_o	输出电压	V, mV	13.1.1
erf(x)	x的误差函数	无	A.2
erfc(x)	x的余误差函数	无	A.2
F	法拉第；1摩尔电子的电量	C	
f	(a) F/RT	V^{-1}	
	(b) 旋转的频率	r/sec	8.3
	(c) 正弦波振荡频率	sec^{-1}	9.1.2
$f_i(j,k)$	物质i在盒子j中模拟迭代k次后的部分浓度	无	B.1.3
g	(a) 重力加速度	cm/sec²	
	(b) 吸附等温线的相互作用参数	J-cm²/mol²	12.4.2
	(c) 电子自旋共振的g因数	无	14.3.1
G	吉布斯自由能	kJ	2.2.4
ΔG	化学过程的吉布斯自由能变化	kJ	2.1.2, 2.1.3
ΔG^0	化学过程的标准吉布斯自由能变化	kJ	2.1.2, 2.1.3
$\Delta G^{\ddagger}$	标准活化的吉布斯自由能	kJ/mol	3.1.2
$\bar{G}$	电化学自由能	kJ	2.2.4
H	(a) $k_f/D_O^{1/2}+k_b/D_R^{1/2}$	$sec^{-1/2}$	5.5.1
	(b) 焓	kJ	2.1.2
ΔH	化学过程中焓的变化	kJ	2.1.2
ΔH^0	化学过程中标准焓变化	kJ	2.1.2
$\Delta H^{\ddagger}$	标准活化焓	kJ/mol	3.1.2
h	普兰克常数	J-sec	
h_{corr}	滴汞电极的校正汞柱高度	cm	5.3.4
I	交流电流幅值	A, μA	9.1.2
$I(t)$	电流的卷积变换；电流的半积分	$C/sec^{1/2}$	6.7.1
$\dot{I}$	电流相移	A, μA	9.1.2
$\bar{I}$	平均电流的扩散电流常数	$\mu A \cdot sec^{1/2}/mg^{2/3} \cdot mM$	5.3.3
$(I)_{max}$	最大电流的扩散电流常数	$\mu A \cdot sec^{1/2}/mg^{2/3} \cdot mM$	5.3.3
I_p	交流电流幅值的峰值	A, μA	9.4.1
i	电流	A, μA	1.3.2
δi	示差脉冲伏安法的微分电流输出	A, μA	5.8.3
$i(0)$	体积电解的初始电流	A, μA	10.3.1
i_a	阳极分电流	A, μA	3.2

续表

符　号	意　　义	常用因次	章节出处
i_c	(a)充电电流	A,μA	5.3.5
	(b)阴极分电流	A,μA	3.2
i_d	(a)扩散流量的电流	A,μA	4.1
	(b)扩散极限电流	A,μA	5.2.1
$\bar{i}_d$	流过整个汞滴寿命的平均扩散极限电流	A,μA	5.3.1
$(i_d)_{max}$	滴汞电极在t_{max}时的扩散极限电流（最大电流）	A,μA	5.3.1
i_f	法拉第电流	A,μA	
i_j	由物质j引起的电流	A,μA	
i_k	动力学极限电流	A,μA	8.3.4
i_l	极限电流	A,μA	1.4.2
$i_{l,c}$	极限阴极电流	A,μA	1.4.2
i_l	极限阳极电流	A,μA	1.4.2
i_m	迁移电流	A,μA	4.1
i_p	峰电流	A,μA	6.2.2
i_{pa}	阳极峰电流	A,μA	6.5.1
i_{pc}	阴极峰电流	A,μA	6.5.1
i_r	反向阶跃电流	A,μA	5.7.1
i_0	交换电流	A,μA	3.5.1
$i_{0,t}$	真实交换电流	A,μA	12.7.1
$\mathrm{Im}(\omega)$	复变函数ω的虚部		A.5
$J_j(x,t)$	物质j在x处t时间下的流量	mol·cm^{-2}·sec^{-1}	1.4.1,4.1
j	(a)电流密度	A/cm^2,μA/cm^2	1.3.2
	(b)模拟的盒子指数	无	B.1.2
	(c)$\sqrt{-1}$	无	A.5
j_0	交换电流密度	A/cm^2,μA/cm^2	3.5.1
K	平衡常数		
k	(a)均相反应速度常数	取决于级数	
	(b)模拟迭代数	无	B.1
	(c)消除系数	无	14.1.2
k	波尔兹曼常数	J/K	
k^0	标准（本征）非均相速度常数	cm/sec	3.2,3.3
k_b	(a)氧化的非均相速度常数	cm/sec	3.2
	(b)"逆"反应均相速度常数	取决于级数	3.1

续表

符　　号	意　　　　义	常用因次	章节出处
k_b^0	实用电势标度 E＝0 时氧化的非均相速度常数	cm/sec	3.3
k_f	(a)还原的非均相速度常数	cm/sec	3.2
	(b)"正"反应均相速度常数	取决于级数	3.1
k_f^0	实用电势标度 E＝0 时还原的非均相速度常数	cm/sec	3.3
$k_{i,j}^{pot}$	物质i干扰j正向测量的电势选择性系数	无	2.4.2
k_t^0	真实标准非均相速度常数	cm/sec	12.7.1
L	多孔电极的长度	cm	10.6.2
$L\{f(t)\}=\bar{f}(s)$	$f(t)$的拉普拉斯变换		A.1
$L^{-1}\{\bar{f}(s)\}$	$\bar{f}(s)$的拉普拉斯变换		A.1
l	薄层电池溶液的厚度	cm	10.7.2
l	模拟中相应于t_k的迭代数	无	B.1.4
m	滴汞电极的汞流速度	mg/sec	5.3
$m(t)$	电流的卷积变换；电流的半积分	$C/sec^{1/2}$	6.7.1
m_j	物质j的物质传递系数	cm/sec	1.4.2
N	旋转环盘电极的捕集系数	无	8.4.2
N_A	受主密度	cm^{-3}	14.5.2
N_D	施主密度	cm^{-3}	14.5.2
N_j	物质j在体系中的摩尔总数	moles	10.3.1
n	(a)每一分子氧化或还原的电子数；每一摩尔电解物质的法拉第数	无	1.3.2
	(b)半导体的电子密度	cm^{-3}	14.5.2
	(c)折射率	无	14.1.2
$\hat{n}$	复合折射率	无	14.1.2
n^0	$z:z$电解质中每种离子的浓度	cm^{-3}	12.3.2
n_a	速度控制步骤的电子数	无	3.6
n_i	本征半导体的电子密度	cm^{-3}	14.5.2
n_j	(a)物质j在一相中的摩尔数	moles	2.2.4,12.1.1
	(b)电解液中离子j的浓度	cm^{-3}	12.3.2
n_j^0	离子j在本体电解液中的浓度	cm^{-3}	12.3.2
O	标准体系$O+ne \rightleftharpoons R$的氧化型；通常用来表示相应于物质O的下标		
P	压力	Pa,atm,torr	
P	(a)半导体的空穴密度	cm^{-3}	14.5.2

续表

符　号	意　　义	常用因次	章节出处
	(b) $m_O A/V, m_R A/V$	sec^{-1}	10.3.1
p_i	本征半导体的空穴密度	cm^{-3}	14.6.2
Q	电解时通过的电量	C, μC	1.3.2, 5.9.1, 10.3.1
Q^0	根据法拉第定律一组分完全电解所需的电量	C, μC	10.3.4
Q_d	扩散组分的计时库仑法电量	C, μC	5.9.1
Q_{dl}	用于双电层电容的电量	C, μC	5.9, 12.5.6
Q_r	逆步骤消除的计时库仑法电量	C, μC	5.9.2
q^j	j相的过剩电荷	C, μC	1.2, 2.2
R	标准体系$O+ne \rightleftharpoons R$的还原型；通常用作表示相应于R的下标		
R	(a)气体常数	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
	(b)电阻	Ω	9.1.2
	(c)多孔电极中电解物质的分数	无	10.6.2
	(d)反射率	无	14.1.2
R_{ct}	物质j的电荷传递电阻	Ω	1.3.3, 3.5.6
R_f	反馈电阻	Ω	13.1
$R_{mt,j}$	物质j的物质传递电阻	Ω	1.3.3, 3.5.6
R_s	(a)溶液电阻	Ω	1.3.4
	(b)等效电路中的串联电阻	Ω	9.1.3
R_u	未补偿电阻	Ω	1.3.4, 13.6
R_Ω	溶液欧姆电阻	Ω	9.1.3, 13.4.1
r	(a)距球电极中心的径向距离	cm	5.2.2
	(b)距旋转电极旋转轴的径向距离	cm	8.3.1
r_c	毛细管半径	cm	5.3.3
r_0	球电极半径	cm	5.2.2
r_1	圆盘电极的半径	cm	8.3.5
r_2	圆环电极的内径	cm	8.4.1
r_3	圆环电极的外径	cm	8.4.1
Re	雷诺数	无	8.2.1
Re(ω)	复数函数ω的实部		A.5
ΔS	化学过程的熵变	kJ/K	2.1.2
ΔS^0	化学过程的标准熵变	kJ/K	2.1.2
$\Delta S^{\ddagger}$	标准活化熵	$kJ\ mol^{-1}K^{-1}$	3.1.2
$S_\tau(t)$	$t=\tau$时上升的单位阶梯函数	无	A.1.7

续表

符　　号	意　　　义	常用因次	章节出处
s	(a)拉普拉斯平面变数，通常对 t 互补		A.1
	(b)多孔电极的比表面	cm^{-1}	10.6.2
T	绝对温度	K	
t	时间	sec	
t'	旋转环盘电极的过渡时间	sec	8.5.2
t_j	物质 j 的传递数	无	2.3.3,4.1
t_k	模拟的已知特征时间	sec	B.1.4
t_{max}	滴汞电极的滴落时间	sec	5.3.1
u_j	离子 j 的迁移率	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$	2.3.3,4.1
V_j	j 相的体积	cm^3	
v	(a)线性电势扫描速度	V/sec	6.1
	(b)均相反应速度	$mol \cdot cm^{-3} \cdot sec^{-1}$	1.3.2,3.1
	(c)非均相反应速度	$mol \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$	1.3.2,3.2
	(d)溶液流动的线速度，通常是位置的函数	cm/sec	1.4.1,8.2
v_b	(a)“逆”均相反应速度	$mol \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-3}$	3.1
	(b)阳极非均相反应速度	$mol \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$	3.2
v_f	(a)“正”均相反应速度	$mol \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-3}$	3.1
	(b)阴极非均相反应速度	$mol \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$	3.2
v_j	j 方向的速度分量	cm/sec	8.2.1
v_{mt}	向表面的物质传递速度	$mol \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$	1.4.1
X_C	容抗	Ω	9.1.2
X_j	物质 j 的摩尔分数	无	12.1.2
x	距离，通常指距一个平板电极	cm	
x_1	内海姆荷兹平面距电极表面的距离	cm	1.2.3,12.3.3
x_2	外海姆荷兹平面距电极表面的距离	cm	1.2.3,12.3.3
Y	导纳	Ω^{-1}	9.1.2
$\mathbf{Y}$	导纳向量	Ω^{-1}	9.1.2
y	旋转圆盘电极或旋转环盘电极下方的距离	cm	8.3.1
Z	(a)阻抗	Ω	9.1.2
	(b)模拟的无因次电流参数	无	B.1
$\mathbf{Z}$	阻抗矢量	Ω	9.1.2
Z_f	法拉第阻抗	Ω	9.1.3
Z_{Im}	阻抗的虚部	Ω	9.5.3

续表

符　　号	意　　　　义	常用因次	章节出处
Z_{Re}	阻抗的实部	Ω	9.5.3
Z_{ω}	沃伯格阻抗	Ω	9.1.3
z	(a)以电子电荷为单位的一个离子的电荷	无	4.1
	(b)$z:z$电解液中每个离子的电荷	无	12.3.2
z_j	以电子电荷为单位的物质j的电荷	无	4.1

希 腊 符 号

符　　号	意　　　　义	常用因次	章节出处
α	(a)传递系数	无	3.2,3.3
	(b)吸收系数	cm^{-1}	14.1.2
β	(a)旋转环盘电极的几何参数	无	8.4.1
	(b)$1-\alpha$	无	9.4.1
β_j	(a)$\partial E/\partial C_j(0,t)$	$V\cdot cm^3/mol$	9.2.2
	(b)物质j吸附等温线的能量参数	无	12.4.2
Γ_j	平衡时物质j的表面过剩	mol/cm^2	12.1.2
$\Gamma_{j(r)}$	物质j对于组分r的相对表面过剩	mol/cm^2	12.1.2
Γ_{js}	饱和时物质j的表面过剩	mol/cm^2	12.4.2
γ	表面张力	dyne/cm	
γ_j	物质j的活度系数	无	2.1.6
Δ	椭圆参数	无	14.1.2
δ_j	电极上由对流传递提供的"扩散"层厚度	cm	1.4.2,8.3.2
ε	(a)介电常数	无	12.3.1
	(b)光频率介电常数	无	14.1.2
	(c)孔率	无	10.6.2
$\hat{\varepsilon}$	复合光频率介电常数	无	14.1.2
ε_j	物质j的摩尔吸收率	$M^{-1}\cdot cm^{-1}$	14.1.1
ε_0	真空的介电常数	$C^2\cdot N^{-1}\cdot m^{-2}$	12.3.1
η	超电势,$E-E_{eq}$	V,mV	1.3.2,3.5.2
η_{conc}	浓差超电势	V,mV	1.4.2
η_{ct}	电荷传递超电势	V,mV	1.3.3,3.5.6
η_j	流体j的粘度	$g\cdot cm^{-1}\cdot sec^{-1}$ =poise	8.2.2
$\eta_{mt,j}$	物质j的物质传递超电势	V,mV	1.3.3,3.5.6

续表

符　号	意　义	常用因次	章节出处
θ	$\exp[(nF/RT)(E-E^{0'})]$	无	5.4.1
θ_j	物质j对界面的覆盖分数	无	12.4.2
κ	(a)溶液的电导率	$S/cm=\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	2.3.3,4.2
	(b)双层厚度参数	cm^{-1}	12.3.2
Λ_j	溶液的当量电导	$cm^2\cdot\Omega^{-1}equiv^{-1}$	2.3.3,4.1
λ	(a)$k_f\tau^{1/2}/D_O^{1/2}$	无	5.5.4
	(b)无因次均相动力学参数	无	11.3
	(c)循环伏安法的切断时间	sec	6.5
	(d)真空中光的波长	nm，Å	14.1.2
λ_j	离子j的当量离子电导	$cm^2\Omega^{-1}equiv^{-1}$	2.3.3,4.1
$\lambda_{0,j}$	外推到无限稀的j离子的当量电导	$cm^2\Omega^{-1}equiv^{-1}$	2.3.3,4.1
μ	(a)反应层厚度	cm	1.5.2
	(b)磁导率	无	14.1.2
μ_j^α	物质j在α相的化学势	kJ/mol	2.2.4
$\mu_j^{0\alpha}$	物质j在α相的标准化学势	kJ/mol	2.2.4
$\bar{\mu}_e^\alpha$	电子在α相的电化学势	kJ/mol	2.2.4,14.5.2
$\bar{\mu}_j^\alpha$	物质j在α相的电化学势	kJ/mol	2.2.4
μ	(a)动力粘度	cm^2/sec	8.2.2
	(b)光的频率	sec^{-1}	
ξ	$(D_O/D_R)^{1/2}$	无	5.4.1
ρ	电阻率	$\Omega\cdot cm$	4.2
σ	(a)nFv/RT	sec^{-1}	6.2.1
	(b)$(1/nFA\sqrt{2})[\beta_O/D_O-\beta_R/D_R]$	$\Omega\cdot sec^{1/2}$	9.2.3
σ^j	j相的过剩电荷密度	$C/cm^2,\mu C/cm^2$	1.2.3,2.2
σ_j	描述取决于吸附能的电势参数	无	12.5.4
τ	(a)计时电势法的过渡时间	sec	7.2.2
	(b)采样电流伏安法的采样时间	sec	5.1,5.8
	(c)双阶跃实验的正向阶跃宽度	sec	5.7.1
	(d)通常由实验性质定义的特征时间	sec	
τ'	常规和示差脉冲伏安法的电势脉冲的开始	sec	5.8.2,5.8.3
ϕ	(a)静电势	V	2.2.1
	(b)两个正弦信号之间的相角	度，弧度	9.1.2
	(c)$\dot{I}_{ac}$和$\dot{E}_{ac}$之间的相角	度，弧度	9.1.2,9.3
	(d)圆柱体系中的角坐标	弧度	8.3.1

续表

符　　号	意　　　义	常用因次	章节出处
$\Delta\phi$	半导体空间电荷区的电势降	V,mV	14.5.2
ϕ^j	j相的绝对静电势	V	2.2.1
ϕ_0	双层溶液一方总的电势降	mV	12.3.2,12.3.3
ϕ_2	外海姆荷兹平面相对本体溶液的电势	mV	1.2.3,12.3.3
χ	$(12/7)^{1/2}k_f\tau^{1/2}/D_0^{1/2}$	无	5.5.5
$\chi(j)$	模拟中盒子j的无因次距离	无	B.1.5
$\chi(bt)$	线性扫描伏安法和循环伏安法中完全不可逆体系的归一化电流	无	6.3.1
$\chi(\sigma t)$	可逆体系扫描实验的归一化电流	无	6.2.1
ψ	(a)椭圆参数	无	14.1.2
	(b)循环伏安法的无因次速度参数	无	6.5.2
ω	(a)旋转的角频率，$2\pi\times$转速	sec^{-1}	8.3
	(b)正弦振荡的角频率；$2\pi f$	sec^{-1}	9.1.2
$\Delta\omega$	调制角速度的幅值	sec^{-1}	8.6

标 准 略 语

略　　语	意　　　义	章节出处
ASV	阳极溶出伏安法	10.8
CB	导带	14.5.2
CE	前置非均相电子传递的均相化学过程①	11.1.1
CV	循环伏安法	6.1,6.5
DME	(a)滴汞电极	5.3.1
	(b)二甲氧基乙烷	
DMF	N,N-二甲基甲酰胺	
DMSO	二甲亚砜	
DPP	示差脉冲极谱	5.8.3
EC	后续均相化学反应的非均相电子传递①	11.1.1
ECE	依次为非均相电子传递，均相化学反应和非均相电子传递①	11.1.1
ECM	电毛细极大	12.2.2
emf	电动势	2.1.3
FFT	快速富里叶变换	A.6
FT	富里叶变换	A.6

续表

略 语	意 义	章节出处
GCS	古依-恰帕曼-斯特恩	12.3.3
GDP	恒电流双脉冲	7.3.5
HMDE	悬汞电极	6.2.3
IDE	理想不极化电极	1.3.2
IHP	内海姆荷兹平面	12.3.3
IPE	理想极化电极	1.2.1
ISE	离子选择电极	2.4
LSV	线性扫描伏安法	6.1
MFE	汞膜电极	10.8
NHE	标准氢电极	1.1.1
NCE	标准甘汞电极，$Hg/Hg_2Cl_2/KCl(1.0M)$	
NPP	标准脉冲极谱	5.8.2
OHP	外海姆荷兹平面	12.3.3
OTE	光学透明电极	14.1.1
OTTLE	光学薄层电极	14.1.1
PC	碳酸丙烯酯	
PZC	零电荷电势	12.2.2
QRE	准参比电极，通常为一金属丝浸在实验溶液中，不够严格	
RDE	旋转圆盘电极	8.3
RRDE	旋转环-盘电极	8.4.2
SCE	饱和甘汞电极	1.1.1
SHE	标准氢电极＝NHE	1.1.1
SMDE	静态滴汞电极	5.8.3
SSCE	钠饱和甘汞电极，$Hg/Hg_2Cl_2/NaCl$(饱和)	
$TBABF_4$	氟硼酸四正丁基铵	
TBAI	四正丁基铵化碘	
TBAP	高氯酸四正丁基铵	
TEAP	高氯酸四乙铵	
THF	四氢呋喃	
UPD	欠电势沉积	10.2.1
VB	价带	14.5.2

① 字母也可以带下标i，q或r，表示不可逆，准可逆，或可逆反应。

内 容 介 绍

本书是最新的一本关于当代电化学技术的综合教科书。它深入论述了电化学方法的基础及其应用，对于研究电极表面特性，电极过程机理，化学电源，金属腐蚀，电合成及电镀等方面都有实用价值。此书的主要特点是将电化学方法的基础与电化学技术的实际应用有机地结合在一起。书中几乎包括了现代所有重要的电化学技术，并且将数学方法及现代电子技术应用于电化学测试之中。该书内容丰富，数据新颖，深入浅出，结构严谨，每章均附有思考题及参考文献，便于学习。

此书可作为高等院校电化学、金属腐蚀、仪器分析、电冶金等专业的研究生及本科生的教学参考书，也可供化学电源、电解、电镀、电合成、电冶金、金属腐蚀、环境保护及光化学等领域的科学研究人员和工程技术人员参考。

Allen J. Bard　　Larry R. Faulkner
ELECTROCHEMICAL METHODS
Fundamentals and Applications
John Wiley & Sons, Inc. 1980

电 化 学 方 法
原 理 及 应 用
谷林锳　吕鸣祥　宋诗哲　许淳淳 译
谷林锳 校

责任编辑：李志清
封面设计：许 立

化学工业出版社出版
（北京和平里七区十六号楼）
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本850×1168 1/32 印张25 3/4 字数711千字 印数1—4,480
1986年10月北京第1版 1986年10月北京第1次印刷
统一书号15063·3811 定价6.20元